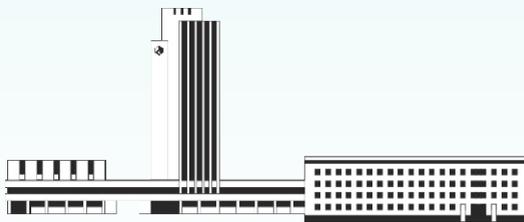


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 20, ВИПУСК 4, 2022



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	Editor-in-Chief , Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. M. Mordyuk	Associate Editor , Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	Executive Managing Editor , Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matiere, Universite Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
V. L. Karbivskyi	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
B. I. Lev	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
E. G. Len	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Yu. A. Maletin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
V. I. Pekhnyo	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. D. Pogrebnyak	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Yu. I. Prylutskyi	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Pizarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. V. Khomenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 20, ВИПУСК 4



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2022

УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 20, вип. 4. — Київ: РВВ ІМФ, 2022. — XVIII с. + 208 с.

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

ISSN 1816-5230

© ІМФ ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, 2022

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 20, вип. 4; 2022 р.

ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Характеристики та параметри плазми газорозрядного реактора з «холодної» синтези біметалевих наночастинок Cu–Zn в аргоні <i>О. К. ШУАЙБОВ, А. О. МАЛІНІНА, О. М. МАЛІНІН, О. Й. МИНЯ, Р. В. ГРИЦАК</i>	839
	Особливості електрохімічної (анодної) синтези нанокристалічних порошків нікелю та міді <i>Ол. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, О. П. РУДАКОВА, В. А. ЛАВРЕНКО, Н. Е. АХАНОВА, Ан. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Д. В. ЩУР, З. А. МАТИСІНА, М. Т. ГАБДУЛЛИН, М. УАЛХАНОВА, Н. А. ГАВРИЛЮК, О. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, М. В. ЧИМБАЙ, І. В. ЗАГОРУЛЬКО</i>	857
	Effect of Plating of Carbon Fibres with Ni on Properties of Fe-Based Materials <i>Mahmud ELKADY, A. V. MINITSKY, I. Yu. TROSNIKOVA, P. I. LOBODA, and D. S. LEONOV</i>	875
	Масивні мікропористі композити, конденсовані з парової фази <i>М. І. ГРЕЧАНЮК, В. Г. ГРЕЧАНЮК, В. А. ШАПОВАЛОВ, І. М. ГРЕЧАНЮК, О. В. МАЦЕНКО, А. В. КОЗИРСЬ, В. І. ГОЦ</i>	883
	The Effect of Tapioca on Morphological and Mechanical Properties of Metakaolin–Zirconia Geopolymer for Dental Restorative Nanocomposite <i>Aninda Kartika DEWI, Andrie HARMAJI, Rinawati SATRIO, and Bambang SUNENDAR</i>	895
	Study of Zinc Oxide Varistors by Incorporating Alkaline-Earth and Rare-Earth Metal Nanofillers <i>Parvathy BHASKAR, M. G. VEENA, and B. S. MADHUKAR</i>	907

Germanium Wetting Layers' Dimensional Effect in Structural and Optical Properties of Silver Films <i>R. I. BIHUN, M. D. BUCHKOVSKA, B. P. KOMAN, and D. S. LEONOV</i>	929
Tailoring the Structure, Electronic and Optical Properties of PEO/CuO/In ₂ O ₃ New Structures for Flexible Electronics and Optics Approaches <i>Huda Bukheet HASSAN, Hayder M. ABDULJALIL, and Ahmed HASHIM</i>	941
Exploring the Optical, Electronic and Thermal Characteristics of New Nanostructures (PEO/Cu/Ag/H ₂ O) to Use in Solar Collectors <i>Hind AHMED and Ahmed HASHIM</i>	951
Enhanced Optical Absorption and Low Energy Gap of SiC-Nanostructure-Doped PVA/PVP Blend <i>Haitham Ahmed JAWAD and Ahmed HASHIM</i>	963
Synthesis and Characterization of Polyfurfural Nanoparticle <i>Ahmad AL-HAMDAN, Ahmad AL-FALAH, Fawaz AL-DE RI, Ali ALASMI, Joumaa MERZA, Mirna JABBOUR, and Waed ABODABOOS</i>	971
Experimental Investigation of the Effect of Expanded Graphite on the Thermophysical Properties and the Heating and Cooling Rates of Paraffin Wax in Capsule of Thermal-Energy Storage System <i>Vitaly ZHELEZNY, Olga KHLIYEVA, Yana HLEK, Oleksiy PASKAL, Dmytro IVCHENKO, and Mykola LAPARDIN</i>	983
High UV-Absorbing Films Fabricated from Low-Cost and Lightweight Materials for Bioenvironmental Application <i>Huda Abdul Jalil HUSSIEN, Aseel HADI, and Ahmed HASHIM</i>	1001
Fabrication, Structural and Biological Application of SiC/TaC-Nanoparticles-Doped Polycarbonate (PC) <i>Wissam Obeis OBAID and Ahmed HASHIM</i>	1009
The State of Antioxidant Systems and Lipids' Peroxidation Under the Action of Complex Substances <i>V. O. VEKSHYN, L. P. ABRAMOVA, and E. R. GRABOVETSKA</i>	1017
Synthesis and Morphology Characteristics of PMMA/CeO ₂ /SiO ₂ Nanostructures for Antibacterial Application <i>Ola Basim FADIL and Ahmed HASHIM</i>	1029
Synthesis and Characterization of 2-(Aminothiazole-4-yl) Coumarin-2-One, and Studying Its Nanoparticles as Antibacterial Activity <i>Ali ALASMI, Joumaa MERZA, Mirna JABBOUR, and Shaimaa RABAH</i>	1037

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

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

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

Технічний редактор — *Д. С. Леонов*

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

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

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

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

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

Підп. до друку 30.12.2022 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 4 (2022)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Characteristics and Parameters of the Plasma of the Gas Discharge Reactor for the ‘Cold’ Synthesis of Bimetallic Cu–Zn Nanoparticles in Argon <i>O. K. SHUAIBOV, A. O. MALININA, O. M. MALININ, O. Y. MINYA, and R. V. HRYTSAK</i>	839
	Features of Electrochemical (Anode) Synthesis of Nickel and Copper Nanocrystalline Powder <i>Ol. D. ZOLOTARENKO, E. P. RUDAKOVA, V. A. LAVRENKO, N. Y. AKHANOVA, An. D. ZOLOTARENKO, D. V. SHCHUR, Z. A. MATYSINA, M. T. GABDULLIN, M. UALKHANOVA, N. A. GAVRYLYUK, O. D. ZOLOTARENKO, M. V. CHYMBAI, and I. V. ZAGORULKO</i>	857
	Effect of Plating of Carbon Fibres with Ni on Properties of Fe-Based Materials <i>Mahmud ELKADY, A. V. MINITSKY, I. Yu. TROSNIKOVA, P. I. LOBODA, and D. S. LEONOV</i>	875
	Massive Microporous Composites Condensed from the Vapour Phase <i>M. I. GRECHANYUK, V. G. GRECHANYUK, V. A. SHAPOVALOV, I. M. GRECHANYUK, O. V. MATSENKO, A. V. KOZYREV, and V. I. GOTS</i>	883
	The Effect of Tapioca on Morphological and Mechanical Properties of Metakaolin–Zirconia Geopolymer for Dental Restorative Nanocomposite <i>Aninda Kartika DEWI, Andrie HARMAJI, Rinawati SATRIO, and Bambang SUNENDAR</i>	895
	Study of Zinc Oxide Varistors by Incorporating Alkaline-Earth and Rare-Earth Metal Nanofillers	

<i>Parvathy BHASKAR, M. G. VEENA, and B. S. MADHUKAR</i>	907
Germanium Wetting Layers' Dimensional Effect in Structural and Optical Properties of Silver Films <i>R. I. BIHUN, M. D. BUCHKOVSKA, B. P. KOMAN, and D. S. LEONOV</i>	929
Tailoring the Structure, Electronic and Optical Properties of PEO/CuO/In ₂ O ₃ New Structures for Flexible Electronics and Optics Approaches <i>Huda Bukheet HASSAN, Hayder M. ABDULJALIL, and Ahmed HASHIM</i>	941
Exploring the Optical, Electronic and Thermal Characteristics of New Nanostructures (PEO/Cu/Ag/H ₂ O) to Use in Solar Collectors <i>Hind AHMED and Ahmed HASHIM</i>	951
Enhanced Optical Absorption and Low Energy Gap of SiC-Nanostructure-Doped PVA/PVP Blend <i>Haitham Ahmed JAWAD and Ahmed HASHIM</i>	963
Synthesis and Characterization of Polyfurfural Nanoparticle <i>Ahmad AL-HAMDAN, Ahmad AL-FALAH, Fawaz AL-DERI, Ali ALASMI, Joumaa MERZA, Mirna JABBOUR, and Waed ABODABOOS</i>	971
Experimental Investigation of the Effect of Expanded Graphite on the Thermophysical Properties and the Heating and Cooling Rate of Paraffin Wax in Capsule of Thermal-Energy Storage System <i>Vitaly ZHELEZNY, Olga KHLIYEVA, Yana HLEK, Oleksiy PASKAL, Dmytro IVCHENKO, and Mykola LAPARDIN</i>	983
High UV-Absorbing Films Fabricated from Low-Cost and Lightweight Materials for Bioenvironmental Application <i>Huda Abdul Jalil HUSSIEN, Aseel HADI, and Ahmed HASHIM</i>	1001
Fabrication, Structural and Biological Application of SiC/TaC-Nanoparticles-Doped Polycarbonate (PC) <i>Wissam Obeis OBAID and Ahmed HASHIM</i>	1009
The State of Antioxidant Systems and Lipids' Peroxidation Under the Action of Complex Substances <i>V. O. VEKSHYN, L. P. ABRAMOVA, and E. R. GRABOVETSKA</i>	1017
Synthesis and Morphology Characteristics of PMMA/CeO ₂ /SiO ₂ Nanostructures for Antibacterial Application <i>Ola Basim FADIL and Ahmed HASHIM</i>	1029
Synthesis and Characterization of 2-(Aminothiazole-4-yl) Coumarin-2-One, and Studying Its Nanoparticles as Antibacterial Activity <i>Ali ALASMI, Joumaa MERZA, Mirna JABBOUR, and Shaimaa RABAH</i>	1037

CONTENTS, Iss. 4 (Vol. 20)

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^б)

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; 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^б)

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, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

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

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

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

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

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

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

Address of the Editorial Board Office:

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

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

Fax: +380 44 4242561.

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ 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://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 (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://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

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

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

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: 51.50.+v, 52.77.-j, 52.80.Tn, 79.60.Jv, 81.15.Gh, 81.16.-c, 82.33.Xj

Характеристики та параметри плазми газорозрядного реактора з «холодної» синтези біметалевих наночастинок Cu–Zn в аргоні

О. К. Шуаїбов, А. О. Малініна, О. М. Малінін, О. Й. Миня, Р. В. Грицак

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
пл. Народна, 3,
88000 Ужгород, Україна

Наведено характеристики перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді й електродами з цинку в аргоні. В процесі мікро-вибухів неоднорідностей на робочих поверхнях металевих електрод у сильному електричному полі у розрядний проміжок вносилися пари міді та цинку за рахунок утворення ектонів. Це може приводити до синтезу тонких плівок на основі наночастинок цинку, міді та біметалевих наночастинок «цинк–мідь» в умовах опромінювання підкладки з плівкою в процесі її синтезу УФ-випромінюванням плазми розряду в парах міді та цинку. Методом числового моделювання параметрів плазми розряду в газопаровій суміші на основі цинку, міді й аргону, який заснований на розв'язанні Больцманнової кінетичної рівняння для функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ), розраховано параметри плазми (температуру T_e і густину N_e електронів; питомі втрати потужності розряду на основні електронні процеси та константи швидкості електронних реакцій) в залежності від величини відношення E/N (де E — напруженість електричного поля, N — повна концентрація частинок розряду), а також із варіюванням парціального тиску аргону та пари цинку і міді.

The characteristics of an overstressed nanosecond discharge between the copper electrode and the zinc electrode in argon are presented. In the process of microexplosions of inhomogeneities on the working surfaces of metal electrodes in a strong electric field, copper and zinc vapours are introduced into the discharge gap due to the formation of ectons. This can lead to the synthesis of thin films based on the zinc and copper nanoparticles and the zinc–copper bimetallic nanoparticles under conditions of irradiation of the substrate with the film during its synthesis by UV radiation from the discharge plasma in the copper and zinc vapours. Based on the solution of the Boltzmann kinetic equation for the electron energy distribution function (EEDF) with using the method of numerical simulation of

the parameters of the discharge plasma in a gas–vapour mixture based on zinc, copper and argon, the plasma parameters (temperature T_e and density N_e of electrons, discharge power losses per basic electronic processes and rate constants of electronic reactions) are calculated depending on the ratio E/N (where E is the electric field strength, N is the total concentration of discharge particles) and variations of the partial pressure of argon and the zinc and copper vapour.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, мідь, цинк, тонкі плівки, УФ-випромінення, параметри плазми.

Keywords: overstressed nanosecond discharge, copper, zinc, thin films, UV radiation, plasma parameters.

(Отримано 13 квітня 2022 р.)

1. ВСТУП

Композиційні матеріали на основі металів (Cu, Zn, Ag, ...) широко використовуються для виготовлення електрод і контактів комутувальних приладів (реле, комутаторів і розмикачів). Зокрема, це — контактні матеріали системи срібло–оксид металу [1].

Проблему взаємозв'язку об'ємного зношування та коефіцієнта тертя композитних сполук було досліджено у праці [2], де вивчався вплив вмісту міді на фрикційні властивості спечених порошкових матеріалів систем залізо–мідь, що дало змогу виявити й обґрунтувати зв'язок об'ємного зношування та коефіцієнта тертя спечених порошкових матеріалів залізо–мідь з товщиною вторинних структур на поверхні тертя, а також середнім діаметром залізної складової.

В [3] наведено результати діагностики плазми дугового розряду між електродами з композиційного матеріалу Ag–CuO в повітрі. У припущенні наявності локальної термодинамічної рівноваги в дуговому розряді розраховано концентрації металів у плазмі. Встановлено, що зростання струму до 30 А викликає збільшення вмісту металів у плазмі дугового розряду між електродами з комутаційного матеріалу Ag–CuO майже на порядок з одночасним зменшенням кількісного співвідношення срібла до міді.

Умови синтезу тонких плівок четверного халькопіриту (CuAlInSe_2) з продуктів деструкції електрод з алюмінію та потрійного халькопіриту (CuInSe_2) у повітрі [4] та різних сумішах азоту з киснем [5] і відповідні параметри плазми досліджувалися в перенапруженому наносекундному розряді між електродами з алюмінію та полікристалічної сполуки CuInSe_2 . Особливістю таких реакторів є те, що вони працюють за температур розрядної камери, близьких до кімнатної; тому синтезу наноструктур мож-

на вважати «холодною» [6].

Для оптимізації синтези плівкових наноструктур і нанопорошків на основі цинку та міді важливо провести оптимізацію роботи подібного газорозрядного реактора з використанням аргону різного тиску.

На даний час відсутні характеристики та параметри плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку та міді в інертних газах високого тиску, що стримує застосування даного типу розряду для одержання тонких плівок і нанопорошків цинку, міді та біметалевих сполук мідь–цинк.

Тонкі наноструктуровані плівки на основі цинку й міді та відповідні нанопорошки характеризуються вираженими бактерицидними властивостями, що важливо для застосування їх у біомедичній інженерії, медицині та харчовій промисловості.

В даній статті наводяться результати дослідження електричних і емісійних характеристик перенапруженого наносекундного розряду в аргоні між електродами з цинку та міді, який може бути застосований для «холодної» синтезу наночастинок або мікро- й нанопорошків цинку, міді та біметалевих наноструктур і порошоків Cu–Zn. Наведено результати моделювання параметрів плазми розряду, яких було одержано в результаті числового розв'язання Больцманнова кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями: енергії та температури електронів, швидкості дрейфу електронів, питомих втрат енергії розряду на основні електронні процеси та констант швидкості електронних процесів у плазмі на основі газопарової суміші цинк–мідь–аргон.

2. УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗРЯДУ

Дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду в аргоні проводилося на розрядному модулі, характеристики якого та техніку й методику експерименту наведено в [6]. Розряд між електродами з міді й електродами з цинку запалювався в герметичній камері з оргскла за віддалі між електродами $d = 2$ мм.

Між кінчиками електрод запалювався однорідний розряд тривалістю близько 100–150 нс із амплітудою імпульсів струму у 50–200 А і об'ємом плазми у 10–500 мм³. Об'єм розряду залежав від частоти слідування імпульсів напруги. Режим «точкового розряду» досягався лише за частот імпульсів напруги в діапазоні $f = 40–150$ Гц.

Розрядний проміжок був перенапружений, що створювало сприятливі умови для формування пучка електронів-втікачів високої енергії та супутнього рентгенівського випромінення [7].

На рисунку 1 наведено осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсну потужність перенапруженого наносекундного розряду в аргоні за тиску у 200 кПа між електродами з міді та цинку із віддалю між ними у 2 мм. За тиску аргону у 200 кПа перепад напруги різної полярності в початковій фазі розряду для $t = 10\text{--}30$ нс досягав 15 кВ, а струму — $\pm 80\text{--}100$ А. Максимальна величина електричної імпульсної потужності досягала 2,5 МВт для $t = 50$ нс. Основний енергетичний внесок у плазму здійснювався протягом перших 100 нс з моменту запалювання перенапруженого наносекундного розряду. Енергія одного розрядного імпульсу

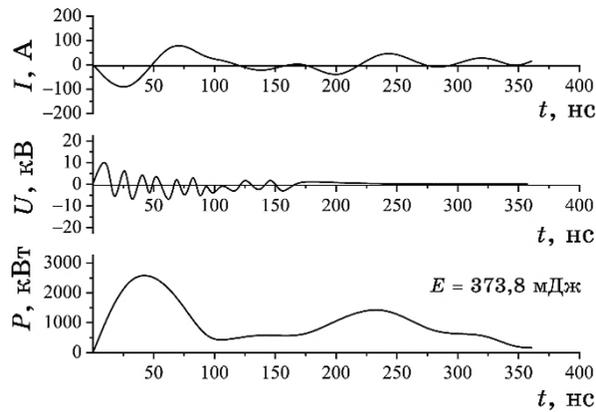


Рис. 1. Осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду в аргоні за тиску $p = 202$ кПа і $d = 2$ мм (частота розрядних імпульсів $f = 80$ Гц).¹

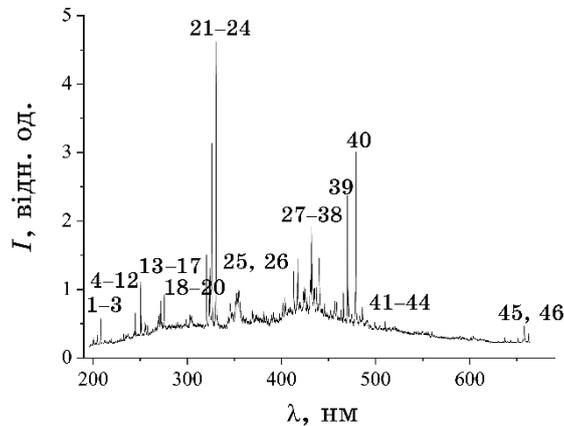


Рис. 2. Спектр випромінення перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді та цинку за $p(\text{Ar}) = 50,5$ кПа.²

досягала $\approx 373,8$ мДж (рис. 1). Із зменшенням тиску аргону до 50,5 кПа внесок енергії в плазму за один розрядний імпульс зменшився приблизно в три рази (до $E = 123$ мДж).

Спектри випромінення перенапруженого наносекундного розряду для $p(\text{Ar}) = 50,5$ кПа між електродами з цинку та міді наведено на рис. 2. Результати ідентифікації даного спектру випромінення показали наявність інтенсивних спектральних ліній атомів однозарядних йонів Цинку та Купруму в УФ-діапазоні спектру 200–330 нм (табл. 1).

Особливістю всіх спектрів випромінення розряду в аргоні є наявність континууму, на фоні якого спостерігалися всі спектральні лінії та смуги. Природа даного континууму в умовах нашого

ТАБЛИЦЯ 1. Результати ідентифікації спектрів випромінення плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродом з міді й електродом з цинку для $p(\text{Ar}) = 50,5$ кПа.³

№	$\lambda_{\text{табл}}$, нм	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$, еВ	$E_{\text{верх.}}$, еВ	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	202,54	Zn II	0,00	6,11	$3d^{10}4s^2S_{1/2}$	$3d^{10}4p^2P_{3/2}$
2	203,93	Zn II	7,77	13,85	$3d^94s^2^2D_{5/2}$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P)^4D_{5/2}$
3	207,99	Zn II	14,23	20,19	$3d^9(^2D)4s4p(^3P)^2D_{5/2}$	$3d^94s(^3D)5s^4D_{3/2}$
4	213,59	Cu II	2,72	8,52	$4s^3D$	$4p^3F^0$
5	216,50	Cu I	0,00	5,72	$4s^2S$	$4p'^2D^0$
6	217,49	Cu II	8,92	14,61	$4p^1F^0$	$4d^1G$
7	218,17	Cu I	0,00	5,68	$4s^2S$	$4p'^2P^0$
8	226,30	Cu I	1,64	7,12	$4s^2^2D$	$7p^2P^0$
9	229,43	Cu II	2,83	8,23	$4s^3D$	$4p^3P^0$
10	230,31	Cu I	1,64	7,02	$4s^2^2D$	$4p''^2D^0$
11	236,98	Cu II	3,26	8,49	$4s^1D$	$4p^3F^0$
12	244,16	Cu I	0,00	5,08	$4s^2S$	$4p'^4P^0$
13	255,79	Zn II	6,11	10,96	$3d^{10}4p^2P_{3/2}$	$3d^{10}5s^2S_{1/2}$
14	258,24	Zn I	4,02	8,82	$3d^{10}4s4p^3P_1$	$3d^{10}4s6d^3D_2$
15	268,41	Zn I	4,02	8,64	$3d^{10}4s4p^3P_1$	$3d^{10}4s7s^3S_1$
16	271,24	Zn I	4,07	8,64	$3d^{10}4s4p^3P_2$	$3d^{10}4s7s^3S_1$
17	275,64	Zn I	4,00	8,50	$3d^{10}4s4p^3P_0$	$3d^{10}4s5d^3D_1$
18	282,43	Cu I	1,39	5,78	$4s^2^2D$	$4p'^2D^0$
19	299,73	Cu I	1,64	5,78	$4s^2^2D$	$4p'^2D^0$
20	303,61	Cu I	1,64	5,72	$4s^2^2D$	$4p'^2D^0$
21	320,82	Cu I	1,64	5,51	$4s^2^2D$	$4p'^4D^0$
22	324,31	Cu I	0	3,82	$4s^2S$	$4p^2P^0$
23	327,39	Cu I	0	3,39	$4s^2S$	$4p^2P^0$
24	330,25	Zn I	4,02	7,78	$3d^{10}4s4p^3P_1$	$3d^{10}4s4d^3D_2$

експерименту пов'язана з тепловим і рекомбінаційним випромінюваннями плазми.

Наявність випромінювання в спектральному діапазоні 200–330 нм дасть змогу проводити осадження металевих і композитних плівок з автоматичним асистуванням процесу синтезу [9], що уможливило одержати плівки з меншим опором [9].

3. ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ

Параметри плазми визначалися та розраховувалися як повні інтеграли від функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ). ФРЕЕ знаходилися шляхом розв'язання Больцманова кінетичного рівняння в двочленному наближенні [10]. Розрахунки ФРЕЕ проводилися з використанням програми [11]. На основі одержаних ФРЕЕ визначено ряд параметрів плазми в залежності від величини зведеного електричного поля (відношення напруженості електричного поля E до загальної концентрації атомів Аргону та невеликої домішки парів міді N). Діапазон зміни параметра $E/N = 1-1000$ Тд ($1 \cdot 10^{-17}-10^{-14}$ В·см²) включав величини парамет-

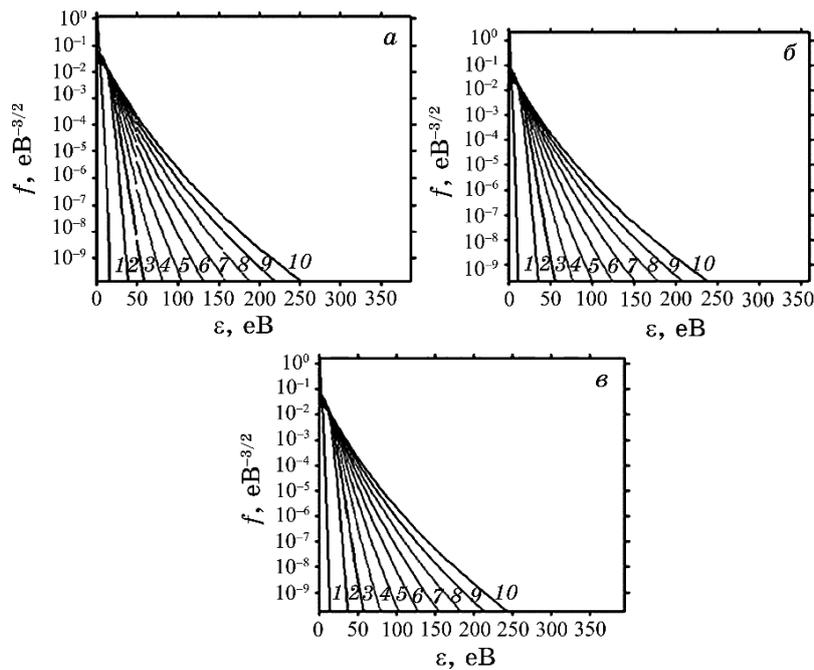


Рис. 3. Функції розподілу електронів за енергіями у розряді на сумішах: Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па (а), Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па (б), Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па (е).⁴

ра E/N , які були реалізовані в нашому експерименті. Для розряду в газопаровій суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па за загального тиску $p = 202\ 850$ Па ці величини параметра E/N складали 102 Тд і 51 Тд для 10 нс і 25 нс від початку розряду відповідно (рис. 3); для розряду в газопаровій суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па за загального тиску $p = 204,650$ кПа ці величини параметра E/N дорівнювали 101 Тд і 50,6 Тд; для розряду в газопаровій суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па за загального тиску $p = 50\ 863$ Па ці величини параметра E/N дорівнювали 407 Тд і 203 Тд.

В інтегралі зіткнень електронів з атомами Аргону, Купруму та Цинку враховано наступні процеси: пружне розсіяння електронів на атомах Аргону, Купруму та Цинку, збудження енергетичного рівня атома Аргону (енергія порогу — 11,50 еВ), йонізацію атома Аргону (енергія порогу — 15,80 еВ), збудження енергетичних рівнів атома Купруму (енергії порогу: 1,500, 3,800, 5,100 еВ), йонізацію атома Купруму (енергія порогу — 7,724 еВ), збудження енергетичних рівнів атома Цинку (енергії порогу: 4,01, 4,08, 4,60, 5,02, 8,55, 8,82, 9,00, 9,10, 10,61, 17,00, 17,61, 23,55 еВ), йонізацію атома Цинку (енергія порогу — 9,40 еВ), електрон-електронні й електрон-йонні зіткнення. Ефективні перерізи процесів було взято з бази даних [11–15].

На рисунку 3, а, б, в наведено функції розподілу електронів для десятих значень зведеної напруженості електричного поля (E/N) в діапазоні 1–1000 Тд у трьох газопарових сумішах Ar:Cu:Zn; в табл. 2 — значення параметра E/N та середні енергії електронів; на рис. 4 — залежність середньої енергії від зведеної напруженості електричного поля для суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па (подібна залежність середньої енергії електронів у плазмі від зведеної напруженості електричного поля є й для інших досліджених сумішей).

Збільшення параметра E/N приводило до росту кількості «швидких» електронів у розряді та зменшення густини електронів у діапазоні $E/N = 1–1000$ Тд.

Середня енергія електронів розряду в газопаровій суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па збільшувалася від 1,33 до 15,1 еВ (рис. 4); для суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па вона збільшувалася від 0,92 до 14,71 еВ, а для Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па вона також збільшувалася від 1,07 до 14,9 еВ із зростанням зведеної напруженості електричного поля від 1 до 1000 Тд. При цьому спостерігалася збільшення швидкості її зміни в діапазоні параметра $E/N = 1–70$ Тд.

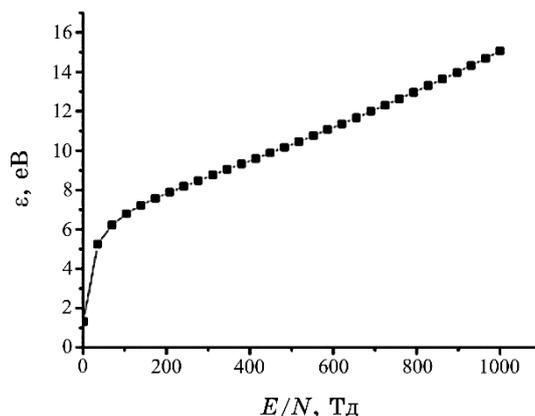
У таблиці 3 наведено результати розрахунку транспортних характеристик електронів: середньої енергії (ε , еВ), температури (T , К) і швидкості дрейфу ($V_{др}$) електронів для розряду в трьох су-

ТАБЛИЦЯ 2. Значення параметра E/N та середні енергії електронів для функцій розподілу електронів за енергіями у розряді.⁵

Суміш Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па										
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E/N, \text{Tд}$	1	112	223	334	445	556	667	778	889	1000
$\varepsilon, \text{eВ}$	1,33	6,89	8,02	8,95	9,86	10,8	11,9	12,8	13,9	15,1

Суміш Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па										
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E/N, \text{Tд}$	1	112	223	334	445	556	667	778	889	1000
$\varepsilon, \text{eВ}$	0,92	6,03	7,53	8,58	9,53	10,5	11,5	12,5	13,6	14,7

Суміш Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па										
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E/N, \text{Tд}$	1	112	223	334	445	556	667	778	889	1000
$\varepsilon, \text{eВ}$	1,07	6,58	7,86	8,82	9,75	10,7	11,7	12,7	13,8	14,9

**Рис. 4.** Залежність середньої енергії електронів у плазмі газопарової суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па за загального тиску $p = 202\ 850$ Па від зведеної напруженості електричного поля.⁶

мішах парів міді та цинку з аргоном.

Спостерігалися наступні закономірності. Температура електронів максимальна (110 096 К) спостерігалася для суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па.

Вона зменшувалася зі збільшенням загального тиску в сумішах. Величина швидкості дрейфу електронів знаходиться в межах 10^4 – 10^5 м/с для напруженості електричного поля на плазмі,

ТАБЛИЦЯ 3. Транспортні характеристики електронів для моментів часу 10 і 25 нс за напруженості електричного поля $E = 5 \cdot 10^6$ В/м і $2,5 \cdot 10^6$ В/м для розряду в газопарових сумішах: Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па, Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па і Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па.⁷

t , нс	E/N , Тд	Суміш Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па			
		ε , еВ	T , К	$V_{др}$, м/с	N_e , м ⁻³
10	102	6,792	78 787	$8,4 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^{20}$
25	51	5,250	60 900	$6,2 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^{20}$
t , нс	E/N , Тд	Суміш Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па			
		ε , еВ	T , К	$V_{др}$, м/с	N_e , м ⁻³
10	101	5,88	68 208	$9,3 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^{20}$
25	50,6	3,85	44 660	$8,9 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^{20}$
t , нс	E/N , Тд	Суміш Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па			
		ε , еВ	T , К	$V_{др}$, м/с	N_e , м ⁻³
10	407	9,491	110 096	$2,7 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^{19}$
25	203	7,710	89 436	$1,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{20}$

яка досягалася в моменти часу $t = 10$ нс і 25 нс від початку пробою міжелектродного проміжку (значення амплітуди імпульсів напруги знижується до 5 000 В; рис. 1) для розряду в трьох сумішах аргону із парами міді та цинку. Найбільше її значення для суміші з меншим загальним тиском Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па і складає величини $V_{др} = 2,7 \cdot 10^5$ м/с і $1,5 \cdot 10^5$ м/с у моменти часу $t = 10$ нс і 25 нс від початку пробою міжелектродного проміжку відповідно.

Значення максимальної концентрації електронів $2,6 \cdot 10^{20}$ м⁻³ і $5,1 \cdot 10^{20}$ м⁻³ за густини струму у $3,57 \cdot 10^6$ А/м² і $5,1 \cdot 10^6$ А/м² відповідно на поверхні електроди джерела випромінювання ($0,196 \cdot 10^{-6}$ м²) для зведеної напруженості електричного поля $E/N = 102$ Тд, що було на розрядному проміжку на 10-й нс, та для зведеної напруженості електричного поля $E/N = 51$ Тд, що було на розрядному проміжку у $t = 25$ нс, для розряду в суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па.

На рисунку 5 наведено залежності питомих втрат потужності розряду на непружні та пружні процеси зіткнень електронів із компонентами газопарової суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па у газорозрядній плазмі від зведеної напруженості електричного поля. Спостерігалось збільшення потужності втрат із зростанням зведеної напруженості електричного поля, як для пружних процесів (крива 1), так і для непружних процесів (крива 2). Для непружних процесів втрати розряду були більшими приблизно на два порядки. Подібна залежність спостерігалась і для інших досліджених сумішей.

В таблиці 4 наведено значення питомої потужності втрат розряду на пружні та непружні процеси зіткнень електронів із атомами Ar, Cu та Zn в плазмі парогазових сумішей Ar:Cu:Zn =

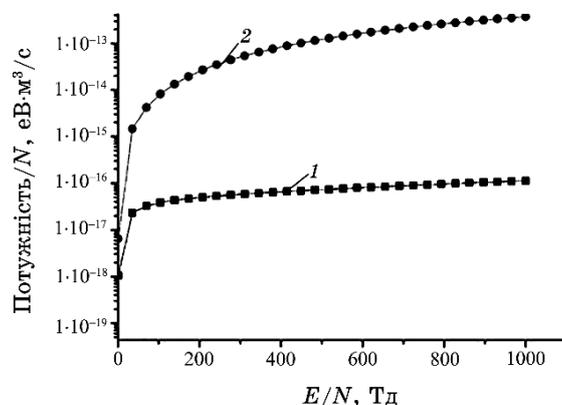


Рис. 5. Залежність питомої потужності втрат розряду на пружні та непружні процеси зіткнень електронів з атомами Ar, Cu та Zn від зведеної напруженості електричного поля в плазмі парогазової суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па за загального тиску $p = 202\ 850$ Па.⁸

ТАБЛИЦЯ 4. Значення питомої потужності втрат розряду на пружні та непружні процеси зіткнень електронів з атомами Аргону, Купруму та Цинку в плазмі газопарових сумішей Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па, 202 650:1000:1000 Па, 50 663:100:100 Па для зведеної напруженості електричного поля на плазмі, яка досягалася в моменти часу $t = 10$ нс і 25 нс від початку пробую міжелектродного проміжку.⁹

Суміш Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па		
E/N , Тд	Пружні, потужність/ N , eV·м ³ /с	Непружні, потужність/ N , eV·м ³ /с
102	$0,3858 \cdot 10^{-16}$	$0,8211 \cdot 10^{-14}$
51	$0,2311 \cdot 10^{-16}$	$0,1463 \cdot 10^{-14}$
Суміш Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па		
E/N , Тд	Пружні, потужність/ N , eV·м ³ /с	Непружні, потужність/ N , eV·м ³ /с
101	$0,2932 \cdot 10^{-16}$	$0,9512 \cdot 10^{-14}$
50,6	$0,1113 \cdot 10^{-16}$	$0,2180 \cdot 10^{-14}$
Суміш Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па		
E/N , Тд	Пружні, потужність/ N , eV·м ³ /с	Непружні, потужність/ N , eV·м ³ /с
407	$0,6581 \cdot 10^{-16}$	$0,8872 \cdot 10^{-13}$
203	$0,4842 \cdot 10^{-16}$	$0,2730 \cdot 10^{-13}$

= 202 650:100:100 Па, 202 650:1000:1000 Па, 50 663:100:100 Па для зведеної напруженості електричного поля на плазмі, яка досягалася в моменти часу $t = 10$ нс і 25 нс від початку пробною мі-желектродного проміжку. Спостерігається закономірність — істотне збільшення значень питомої потужності втрат розряду на пружні та непружні процеси у суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па з меншим загальним тиском ($p = 50,863$ Па).

В суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па питомі втрати потужності розряду є максимальними для збудження електронами енергетичного рівня атома Ar (енергія порогу — 11,50 еВ) (рис. 5, а, крива 2), і вони складають величину 70% для $E/N = 69,9$ Тд; менше значення (60%) для $E/N = 1$ Тд у процесі збудження енергетичного рівня атома Cu (енергія порогу — 3,80 еВ). Ще менші значення питомої втрати потужності розряду мають: йонізація атомів Ar (38%) з $E/N = 1000$ Тд (рис. 5, а, крива 3); пружне розсіяння на атомах Ar (13,9%) з $E/N = 1$ Тд (рис. 6, а, крива 4); збудження енергетичного рівня атома Zn (10%) з $E/N = 1$ Тд (енергія порогу — 4,00 еВ) (рис. 6, а, крива 5). Їхні максимальні значення знаходяться в діапазоні зміни зведеної напруженості 1–100 Тд (за виключенням втрати потужності для йонізації Ar, які досягають максимального значення у 38% для $E/N = 1000$ Тд).

Максимальна втрата потужності розряду спостерігається в суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па для процесу збудження енергетичного рівня атома Купруму (енергія порогу — 3,80 еВ) (рис. 6, б, крива 1), і вона має значення у 82% для зведеної напруженості електричного поля у 51 Тд. Для збудження енергетичного рівня атома Цинку (енергія порогу — 4,00 еВ) (рис. 6, б, крива 5) втрати потужності теж є максимальними по відношенню до інших сумішей і досягають значення у 13%.

Швидкість зростання та спадання втрат потужності розряду на процеси збудження електронних станів і йонізацію і її величина пов'язані з характером залежності ефективних перерізів непружних процесів зіткнень електронів з компонентами суміші від енергій електронів, їхніх абсолютних величин, із залежністю функції розподілу електронів від значень зведеної напруженості поля та величини енергії порогу процесу [7].

Константи швидкості (рис. 7) зіткнень електронів із атомами Аргону, Купруму та Цинку від параметра E/N у розряді на газопарових сумішах змінювалися в діапазоні $k \approx 10^{-12} - 10^{-29}$ м³/с, що пов'язане зі значеннями абсолютних ефективних перерізів відповідних процесів [15]. Для атома Zn вони є максимальними для збудження ліній із довжинами хвиль $\lambda = 271,24$ і 275,64 нм для трьох сумішей (табл. 5) і досягають величин $1,688 \cdot 10^{-15}$ і $3,317 \cdot 10^{-15}$ для суміші з більшим значенням парціального тиску

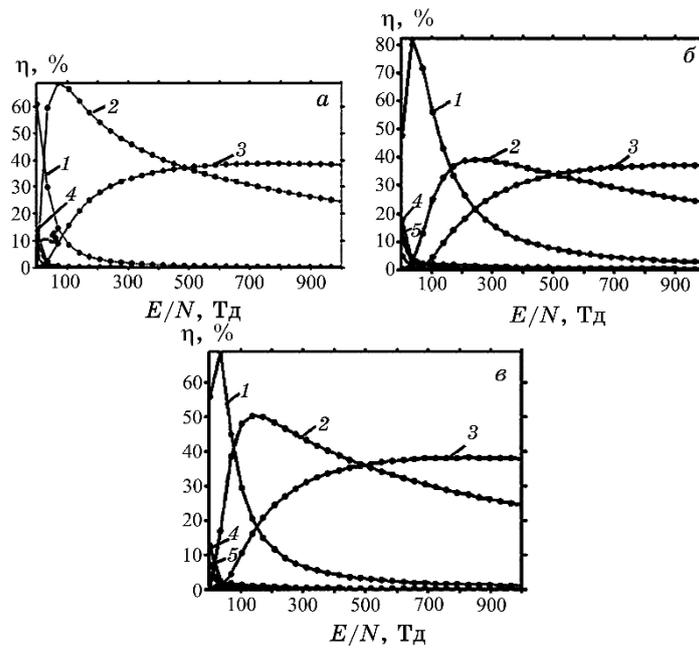


Рис. 6. Залежність питомих втрат потужності розряду на процеси зіткнень електронів з атомами Ar, Cu та Zn від параметра E/N у плазмі для сумішей: *а)* Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па за загального тиску $p = 202\ 850$ Па: 1 — збудження енергетичного рівня атома Cu (енергія порогу — 3,80 eV), 2 — збудження енергетичного рівня атома Ar (енергія порогу — 11,50 eV), 3 — йонізація атомів Ar (енергія порогу — 15,80 eV), 4 — пружне розсіювання на атомах Ar, 5 — збудження енергетичного рівня атома Zn (енергія порогу — 4,00 eV); *б)* Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па за загального тиску $p = 204\ 650$ Па: 1 — збудження енергетичного рівня атома Cu (енергія порогу — 3,80 eV), 2 — збудження енергетичного рівня атома Ar (енергія порогу — 11,50 eV), 3 — йонізація атомів Ar (енергія порогу — 15,80 eV), 4 — збудження енергетичного рівня атома Cu (енергія порогу — 1,50 eV), 5 — збудження енергетичного рівня атома Zn (енергія порогу — 4,00 eV); *в)* Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па за загального тиску $p = 50\ 863$ Па: 1 — збудження енергетичного рівня атома Cu (енергія порогу — 3,80 eV), 2 — збудження енергетичного рівня атома Ar (енергія порогу — 11,50 eV), 3 — йонізація атомів Ar (енергія порогу — 15,80 eV), 4 — збудження енергетичного рівня атома Zn (енергія порогу — 4,00 eV), 5 — пружне розсіювання на атомах Ar.¹⁰

атомів Zn та Cu — Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па для значення зведеного електричного поля у 50,6 Тд. Для атомів Cu (рис. 6, в) вони змінюються в діапазоні 10^{-18} – 10^{-12} м³/с.

Константи швидкості збудження резонансного стану Cu (енергія порогу — 3,8 eV) мали максимальні значення $0,6188 \cdot 10^{-12}$ і

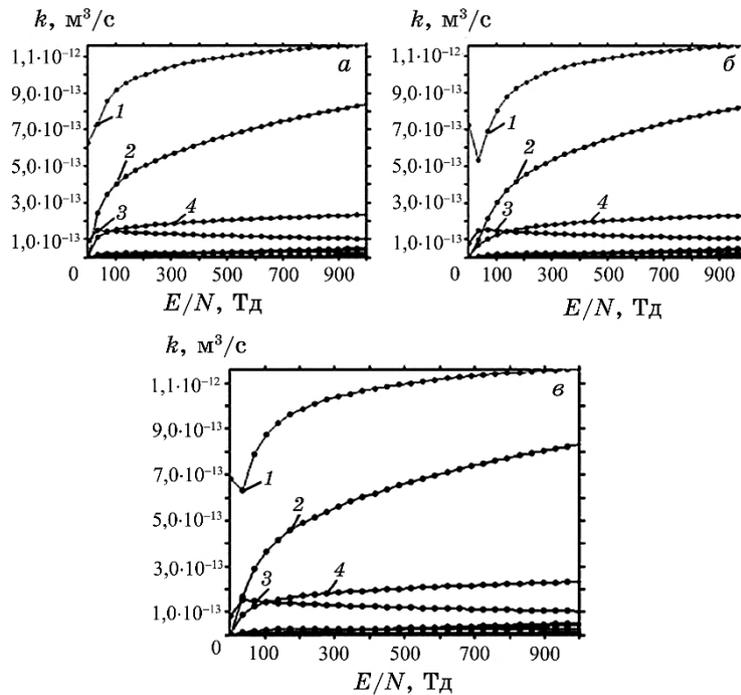


Рис. 7. Залежності констант швидкості зіткнень електронів з атомами Ar, Cu та Zn від параметра E/N в розряді на газопаровій суміші: *а*) Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па за загального тиску $p = 202\ 850$ Па: 1 — пружне розсіювання на атомі Cu, 2 — збудження резонансного стану атома Cu $^2P_{3/2, 1/2}$ (енергія порогу — 3,8 eV), 3 — пружне розсіювання на атомі Zn, 4 — пружне розсіювання на атомі Ar; *б*) Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па за загального тиску $p = 204\ 650$ Па: 1 — пружне розсіювання на атомі Cu, 2 — збудження резонансного стану атома Cu $^2P_{3/2, 1/2}$ (енергія порогу — 3,8 eV), 3 — пружне розсіювання на атомі Zn, 4 — пружне розсіювання на атомі Ar; *в*) Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па за загального тиску $p = 50\ 863$ Па: 1 — пружне розсіювання на атомі Cu, 2 — збудження резонансного стану атома Cu $^2P_{3/2, 1/2}$ (енергія порогу — 3,8 eV), 3 — пружне розсіювання на атомі Zn, 4 — пружне розсіювання на атомі Ar.¹¹

$0,4325 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3 \cdot \text{с}$ для значень зведеної напруженості електричного поля $E/N = 407 \text{ Тд}$ і $E/N = 203 \text{ Тд}$ відповідно у суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, встановлено, що за атмосферних тисків аргону між електродою з міді й електродою з цинку запалювався однорідний

ТАБЛИЦЯ 5. Константи швидкості збудження спектральних ліній атомів Zn та Cu для фіксованих значень зведеної напруженості електричного поля в плазмі на парогазових сумішах аргону з цинком і міддю в моменти часу 10 нс і 25 нс від початку запалювання розряду. $E_{\text{поріг}}$ — енергія порогу збудження спектральних ліній атома Cu.¹²

E/N , Тд		Суміш: Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па				
102	Zn	λ , нм	258,24	268,41	271,24	275,64
		k , м ³ /с	$0,2690 \cdot 10^{-16}$	$0,5529 \cdot 10^{-16}$	$0,7995 \cdot 10^{-16}$	$0,7995 \cdot 10^{-16}$
	Cu	$E_{\text{поріг}}$, еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		k , м ³ /с	$0,2480 \cdot 10^{-13}$	$0,1871 \cdot 10^{-13}$	$0,4035 \cdot 10^{-12}$	$0,1080 \cdot 10^{-15}$
51	Zn	λ , нм	258,24	268,41	271,24	275,64
		k , м ³ /с	$0,1095 \cdot 10^{-16}$	$0,2251 \cdot 10^{-16}$	$0,3255 \cdot 10^{-16}$	$0,3255 \cdot 10^{-16}$
	Cu	$E_{\text{поріг}}$, еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		k , м ³ /с	$0,1742 \cdot 10^{-13}$	$0,1294 \cdot 10^{-13}$	$0,2417 \cdot 10^{-12}$	$0,6626 \cdot 10^{-16}$
E/N , Тд		Суміш: Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па				
101	Zn	λ , нм	258,24	268,41	271,24	275,64
		k , м ³ /с	$0,1594 \cdot 10^{-16}$	$0,3160 \cdot 10^{-17}$	$0,4570 \cdot 10^{-17}$	$0,4570 \cdot 10^{-17}$
	Cu	$E_{\text{поріг}}$, еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		k , м ³ /с	$0,2047 \cdot 10^{-13}$	$0,1530 \cdot 10^{-13}$	$0,3024 \cdot 10^{-12}$	$0,8235 \cdot 10^{-16}$
50,6	Zn	λ , нм	258,24	268,41	271,24	275,64
		k , м ³ /с	$0,1538 \cdot 10^{-17}$	$1,814 \cdot 10^{-15}$	$1,688 \cdot 10^{-15}$	$3,317 \cdot 10^{-15}$
	Cu	$E_{\text{поріг}}$, еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		k , м ³ /с	$0,9204 \cdot 10^{-14}$	$0,6655 \cdot 10^{-14}$	$0,9826 \cdot 10^{-13}$	$0,2725 \cdot 10^{-16}$
E/N , Тд		Суміш: Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па				
407	Zn	λ , нм	258,24	268,41	271,24	275,64
		k , м ³ /с	$0,5069 \cdot 10^{-16}$	$0,1042 \cdot 10^{-15}$	$0,1507 \cdot 10^{-15}$	$0,1507 \cdot 10^{-15}$
	Cu	$E_{\text{поріг}}$, еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		k , м ³ /с	$0,2947 \cdot 10^{-13}$	$0,2276 \cdot 10^{-13}$	$0,6188 \cdot 10^{-12}$	$0,1617 \cdot 10^{-15}$
203	Zn	λ , нм	258,24	268,41	271,24	275,64
		k , м ³ /с	$0,3642 \cdot 10^{-16}$	$0,7486 \cdot 10^{-16}$	$0,1082 \cdot 10^{-15}$	$0,1082 \cdot 10^{-15}$
	Cu	$E_{\text{поріг}}$, еВ	1,5	1,5	3,8	5,1
		k , м ³ /с	$0,2571 \cdot 10^{-13}$	$0,1946 \cdot 10^{-13}$	$0,4325 \cdot 10^{-12}$	$0,1152 \cdot 10^{-15}$

перенапружений наносекундний розряд з імпульсною електричною потужністю до 2,5 МВт із енергетичним внеском у плазму до 374 мДж за один імпульс.

Дослідження спектральних характеристик розряду показало, що найбільш інтенсивними були резонансні спектральні лінії атома Купруму ($\lambda = 324,75$ і $327,39$ нм Cu I); з ліній однозарядного йона Купруму в інтервалі 200–330 нм найінтенсивнішою була лінія $\lambda = 227,62$ нм Cu II.

Внесення парів цинку в розряд уможливило змістити короткохвильову границю спектру випромінення до 202–207 нм за рахунок інтенсивних йонних ліній Цинку та збагатити спектер УФ-випромінення плазми інтенсивними спектральними лініями 258,24, 268,41, 271,24 і 275,64 нм Zn I.

Наявність у спектрі випромінення плазми на основі парогазових сумішей мідь–цинк–аргон створює необхідні умови для осадження композитних плівок типу Cu–Zn на підкладку за автоматичного ультрафіолетового асистування плазмою розряду.

Модельовання параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду на основі газопарових сумішей аргону, міді та цинку дало змогу встановити певні закономірності.

Збільшення зведеної напруженості електричного поля між електродами приводило до росту кількості «швидких» електронів у розряді та зменшення густини електронів та зростання середньої енергії електронів від 0,92 до 15,1 еВ в діапазоні $E/N = 1\text{--}1000$ Тд.

Температура електронів була максимальною (110 096 К) і спостерігалася для розряду в суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па. Вона зменшувалася зі збільшенням загального тиску газопарових сумішей.

Величини максимальної концентрації електронів склали $2,6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ і $5,1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ за густин струму у $3,57 \cdot 10^6 \text{ А/м}^2$ і $5,1 \cdot 10^6 \text{ А/м}^2$ на поверхні електроди джерела випромінення ($0,196 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$) для зведеної напруженості електричного поля $E/N = 102$ Тд, яке було на розрядному проміжку на 10-й нс, та для зведеної напруженості електричного поля $E/N = 51$ Тд, яке було на розрядному проміжку у $t = 25$ нс, для розряду в суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Па.

Спостерігалось збільшення потужності втрат розряду зі зростанням зведеної напруженості електричного поля, як для пружних процесів, так і для непружних процесів. Для непружних процесів втрати розряду були більшими приблизно на два порядки.

Максимальна втрата потужності розряду спостерігається в суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па для процесу збудження енергетичного рівня атома Купруму (енергія порогу — 3,80 еВ), і вона досягала значення у 82% для зведеної напруженості електричного поля у 51 Тд. Для збудження енергетичного рівня атома Цинку (енергія порогу — 4,00 еВ) втрати потужності розряду були теж значними по відношенню до інших сумішей і досягали 13%.

Константи швидкості зіткнень електронів із атомами Аргону, Купруму та Цинку змінювалися в діапазоні $k \approx 10^{-12}\text{--}10^{-29} \text{ м}^3/\text{с}$. Для атома Цинку вони були максимальними для збудження спектральних ліній із довжинами хвиль $\lambda = 271,24$ і $275,64$ нм для

трьох сумішей і досягали величин $1,688 \cdot 10^{-15}$ і $3,317 \cdot 10^{-15}$ м³/с для суміші з більшим значенням парціального тиску атомів Цинку і Купруму, а саме, суміші Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Па, за значення зведеного електричного поля у 50,6 Тд. Для атомів Купруму вони змінюються в діапазоні 10^{-18} – 10^{-12} м³/с. Константи швидкості збудження резонансного стану Купруму ($E_{\text{поріг}} = 3,8$ еВ) були більшими, ніж для збудження енергетичних рівнів Цинку. Вони досягали максимальної величини $0,6188 \cdot 10^{-12}$ та $0,4325 \cdot 10^{-12}$ м³/с для зведеної напруженості електричного поля $E/N = 407$ Тд і $E/N = 203$ Тд відповідно для розряду в суміші Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Па.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. P. Afonin and M. N. Ovchinnikov, *Elektrychni Kontakty ta Ehlektrody: Pratsi Instytutu problem materialoznavstva im. I. M. Frantsevycha NAN Ukrainy* (Kyiv: 2006), p. 153–160.
2. A. V. Shakina, V. S. Fadeev, and O. V. Shtanov, *Perspektivnyye Materialy*, 5: 54 (2014) (in Ukrainian).
3. I. L. Babich, V. F. Boretskij, A. N. Veklich, and R. V. Semenyshyn, *Advances in Space Research*, 54, No. 7: 1254 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.asr.2013.10.034>
4. A. K. Shuaibov, A. J. Minja, A. A. Malinina, R. V. Hrytsak, A. N. Malinin, Ju. Ju. Bilak, and M. I. Vatralla, *Electronic Processing of Materials*, 57, No. 5: 34 (2021) (in Russian); <https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.34>
5. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, A. O. Malinina, R. V. Hrytsak, O. M. Malinin, M. P. Chuchman, and Z. T. Gomoki, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 19, No. 3: 513 (2021) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.513>
6. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, 22, No. 3: 382 (2021); <https://doi.org/10.15407/ufm.22.03.382>
7. G. A. Mesyats, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 165, No. 6: 601 (1995) (in Russian); <https://doi.org/10.1070/PU1995v038n06ABEH000089>
8. K. Tominaga, N. Umezū, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 316: 85 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00394-0)
9. A. Kh. Abduev, A. Sh. Asvarov, A. K. Akhmetov, R. M. Emyrov, and V. V. Beliaev, *JETP Letters*, 43, No. 22: 40 (2017); <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.22.45259.16874>
10. G. J. M. Hagelaar, L. C. Pitchford, *Plasma Sources Sci. Techn.*, 14: 722 (2005); <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>
11. BOLSIG+; <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>
12. Yu. M. Smirnov, *Optics and Spectroscopy*, 104, No. 2: 159 (2008); <https://doi.org/10.1134/S0030400X08020021>
13. Y. P. Bohdanova, S. V. Riazantseva, and V. E. Yakhontova, *Optics and Spectroscopy*, 51: 444 (1981) (in Russian).
14. A. Y. Korotkov, *Technical Physics*, 62, No. 7: 142 (1992).
15. *Atomic and Molecular Data Unit*; <https://www-amdis.iaea.org/ALADDIN/>

*SHEE 'Uzhhorod National University',
3, Narodna Sq.,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

¹ Fig. 1. Oscillograms of current pulses, voltage and pulse power of overvoltage nanosecond discharge in argon at pressure $p = 202$ kPa and at $d = 2$ mm (frequency of discharge pulses $f = 80$ Hz).

² Fig. 2. Radiation spectrum of an overvoltage nanosecond discharge between copper and zinc electrodes at $p(\text{Ar}) = 50.5$ kPa.

³ TABLE 1. Results of identification of the radiation spectra of the overvoltage nanosecond discharge plasma between the copper electrode and the zinc electrode at $p(\text{Ar}) = 50.5$ kPa.

⁴ Fig. 3. Electron energy distribution functions in the discharge on mixtures: Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Pa (a); Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Pa (б); Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Pa (в).

⁵ TABLE 2. Values of the E/N parameter and the average energy of the electrons for the electron-energy distribution functions in the discharge.

⁶ Fig. 4. The dependence of the average electron energy in plasma gas–vapour mixture Ag:Cu:Zn = 202 650:100:100 Pa at a total pressure $p = 202$ 850 Pa on the reduced electric field strength.

⁷ TABLE 3. Electron transport characteristics at the moments of times of 10 and 25 ns for the electric field strength $E = 5 \cdot 10^6$ V/m i $2.5 \cdot 10^6$ V/m for discharges in gas–vapour mixtures: Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Pa, Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Pa and Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Pa.

⁸ Fig. 5. The dependence of the specific power of discharge losses for the elastic and inelastic processes of electron collisions with atoms of argon, copper and zinc on the reduced electric field strength in plasma of the vapour–gas mixture Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Pa at a total pressure $p = 202$ 850 Pa.

⁹ TABLE 4. Value of specific power of discharge losses for the elastic and inelastic processes of collisions of electrons with atoms of argon, copper and zinc in plasma gas–vapour mixtures Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Pa, 202 650:1000:1000 Pa, 50 663:100:100 Pa for the given electric field strength on the plasma, which is achieved at the moments of time $t = 10$ ns and 25 ns from the beginning of the breakdown between the electrodes' gap.

¹⁰ Fig. 6. Dependence of specific losses of discharge power on collisions of electrons with argon, copper, and zinc atoms on the E/N parameter in plasma for mixtures: a) Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Pa at a total pressure $p = 202$ 850 Pa: 1—excitation of the energy level of the copper atom (threshold energy of 3.80 eV), 2—excitation of the energy level of the argon atom (threshold energy of 11.50 eV), 3—ionization of argon atoms (threshold energy of 15.80 eV), 4—elastic scattering at argon atoms, 5—excitation of the energy level of the zinc atom (threshold energy of 4.00 eV); б) Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Pa at a total pressure $p = 204$ 650 Pa: 1—excitation of the energy level of the copper atom (threshold energy of 3.80 eV), 2—excitation of the energy level of the argon atom (threshold energy of 11.50 eV), 3—ionization of the argon atom (threshold energy of 15.80 eV), 4—excitation of the energy level of the copper atom (threshold energy of 1.50 eV), 5—excitation of the energy level of the zinc atom (threshold energy of 4.00 eV); в) Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Pa at a total pressure $p = 50$ 863 Pa: 1—excitation of the energy level of the copper atom (threshold energy of 3.80 eV), 2—excitation of the energy level of the argon atom (threshold energy of 11.50 eV), 3—ionization of argon atoms (threshold energy of 15.80 eV), 4—excitation of the energy level of the zinc atom (threshold energy of 4.00 eV), 5—elastic scattering on argon atoms.

¹¹ Fig. 7. Dependence of rate constants of electron collisions with atoms of argon, copper and zinc on the E/N parameter in the gas–vapour mixture discharge: a) Ar:Cu:Zn = 202 650:100:100 Pa at a total pressure $p = 202$ 850 Pa: 1—elastic scattering at the copper atom, 2—excitation of the resonance state of the copper atom $^2P_{3/2, 1/2}$ (threshold energy of 3.8 eV), 3—elastic scattering on the zinc atom, 4—elastic scattering on the argon atom; б) Ar:Cu:Zn = 202 650:1000:1000 Pa at a total pressure $p = 204$ 650 Pa: 1—elastic scattering at the copper atom, 2—excitation of the resonance state of the copper atom $^2P_{3/2, 1/2}$ (threshold energy of 3.8 eV), 3—elastic scattering on the zinc atom, 4—elastic scattering on the argon atom; в) Ar:Cu:Zn = 50 663:100:100 Pa at a total pressure $p = 50$ 863 Pa: 1—elastic scatter-

ing on the copper atom, 2—excitation of the resonance state of the copper atom ${}^2P_{3/2, 1/2}$ (threshold energy of 3.8 eV), 3—elastic scattering on the zinc atom, 4—elastic scattering on the argon atom.

¹² **TABLE 5.** Excitation rate constants for the spectral lines of the zinc and copper atoms for fixed values of the reduced electric-field strength in plasma on argon vapour–gas mixtures with zinc and copper at moments of time of 10 ns and 25 ns from the start of discharge ignition. $E_{\text{threshold}}$ is the excitation-threshold energy of the spectral lines of the copper atom.

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.70.+w, 81.05.Rm, 82.45.Cc, 82.45.Fk, 82.45.Gj, 82.45.Hk

Особливості електрохімічної (анодної) синтези нанокристалічних порошків ніклю та міді

Ол. Д. Золотаренко^{1,2}, О. П. Рудакова², В. А. Лавренко¹,
Н. Е. Аханова^{4,5}, Ан. Д. Золотаренко^{1,2}, Д. В. Щур², З. А. Матисіна²,
М. Т. Габдуллин⁴, М. Уалханова⁵, Н. А. Гаврилюк^{1,2},
О. Д. Золотаренко², М. В. Чимбай², І. В. Загорулько³

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна

³Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

⁴Казахсько-британський технічний університет (КБТУ),
вул. Толі бі, 59,
050000 Алмати, Казахстан

⁵Національна нанотехнологічна лабораторія (NNLOT),
Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі,
просп. Аль-Фарабі, 71,
050040 Алмати, Казахстан

Досліджено кілька способів електрохімічної синтези нанопорошку ніклю (Ni). Показано, що найбільш ефективним та економічно вигідним є спосіб електролізу сульфату Ніклю (NiSO₄) з відповідними домішками хлориду Ніклю II (NiCl₂), борної кислоти (H₃BO₃) та тіосечовини ((NH₄)₂CS) з використанням потенціостату П-5848 в якості джерела струму. В якості катода використовували алюміній (Al) ультрависокої чистоти, а анодою слугувала платинова пластина. Синтезу проводили за температур у 45–65°C. Після двох годин електролізу за густини струму від 1,0 А/дм² до 3,3 А/дм² було одержано нанопорошок ніклю із середнім розміром лусок (лускоподібних частинок) у 55 нм. Застосовували й сучасні адсорбційні методи. Електрохімічні реакції відбувалися на катоді (Ni²⁺ + 2e = Ni) і на аноді (2H₂O = O₂↑ + 4H⁺ + 4e). Також було одержано наночастинки міді дендритної форми та високої дисперсності за можливості регулювання синтезу нанопорошку міді з вели-

чиною насипної ваги у $0,4 \text{ г/см}^3$. Для цього було проведено електролізу розчину електроліту з відносно низьким вмістом Купруму та високим вмістом сірчаної кислоти (H_2SO_4) за високої катодної густини струму та відносно низької температури розчину сульфату Купруму (CuSO_4). Істотна кількість мідного шламу видалялася з електролізера через періодичні удари, а мідна анода осипалася на дно ванни після $13,3$ ампергодин струму на 1 дм^2 площини анода. Процес електролізу продовжувався за густини струму у $15,6 \text{ А/дм}^2$, а напрямок струму змінювався кожні 20 хвилин. В нашому випадку найбільш доцільним виявився режим електролізу, коли катоди (мідні пластини) розміщуються на віддалі у $0,8 \text{ см}$ одна від одної в електроліті з $45\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $4\% \text{ CuSO}_4$ та $8\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$, а густина струму на катоді складає $15,3 \text{ А/дм}^2$ за температури у 54°C та за напруги між двома мідними пластинами у $0,775 \text{ В}$.

Several methods of electrochemical synthesis of nickel (Ni) nanopowder are investigated. As shown, the most efficient and cost-effective method is the electrolysis of nickel sulphate (NiSO_4) with appropriate impurities of nickel chloride II (NiCl_2), boric acid (H_3BO_3) and thiourea ($(\text{NH}_4)_2\text{CS}$) using the P-5848 potentiostat as a power source. Ultrahigh-purity aluminium (Al) is used as the cathode, and a platinum plate is served as the anode. The synthesis is performed at temperatures of $45\text{--}65^\circ\text{C}$. After two hours of electrolysis at a current density of $1.0\text{--}3.3 \text{ A/dm}^2$, nickel nanopowder with an average scale size (scaly particles) of 55 nm is obtained that is confirmed by high-resolution electron microscopy and Raman spectroscopy of high resolution, as well as modern adsorption methods. Electrochemical reactions take place at the cathode ($\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$) and at the anode ($2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$). Dendritic copper nanoparticles with high dispersion are also obtained with the possibility of regulating the synthesis of copper nanopowder with a bulk density of 0.4 g/cm^3 . For this purpose, electrolysis of an electrolyte solution with a relatively low copper content and a high sulphuric acid content is performed at a high cathode current density and a relatively low temperature of a copper sulphate solution (CuSO_4). At the same time, a significant amount of copper sludge is removed from the cell by means of the periodic shocks, and the copper anode is shed to the bottom of the bath after 13.3 ampere-hours of current per 1 dm^2 of the anode plane. The electrolysis process is continued at a current density of 15.6 A/dm^2 , and the direction of the current is changed every 20 minutes. In our case, the most appropriate mode of electrolysis is when the cathodes (copper plates) are placed at a distance of 0.8 cm from each other in the electrolyte with $45\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $4\% \text{ CuSO}_4$ and $8\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$, and the current density at the cathode is of 15.3 A/dm^2 at the temperature of 54°C and at the voltage between two copper plates of 0.775 V .

Ключові слова: нанопорошок міді (Cu), електрохімічна синтеза, електроліза, мідь дендритної форми, нанопорошок нікелю (Ni), сірчана кислота (H_2SO_4), алюмінійова (Al) катода, платинова (Pt) анода, потенціостат, хлорид Нікелю II (NiCl_2), борна кислота (H_3BO_3), тіосечовина ($(\text{NH}_4)_2\text{CS}$), сульфат Натрію (Na_2SO_4), сульфат Купруму (CuSO_4), сульфат Нікелю (NiSO_4).

Key words: copper nanopowder, electrochemical synthesis, electrolysis, dendritic copper, nickel nanopowder, sulphuric acid (H_2SO_4), aluminium (Al) cathode, platinum (Pt) anode, potentiostat, nickel chloride II ($NiCl_2$), boric acid (H_3BO_3), thiourea ($NH_4(NH_4)_2CS$), sodium sulphate (Na_2SO_4), copper sulphate ($CuSO_4$), nickel sulphate ($NiSO_4$).

(Отримано 17 січня 2022 р.; після доопрацювання — 1 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Як відомо, на цей час порошки ніклю знаходять все ширше застосування, особливо в радіолокаційних приладах і сучасних телефонних апаратах [1–4].

Що стосується порошків ніклю, особливо високої дисперсності, вони є значно дешевшим матеріалом, аніж платина та паладій, і замінюють ці метали в якості каталізаторів гідрогенізаційних процесів у технології синтезу низки органічних речовин і наноструктурних матеріалів [5, 6]. Однак нині одержання нанокристалічних порошків з використанням електрохімічних методів все ж таки істотно запізнюється.

Тим не менш, на ринку нанопорошків чистих металів (міді (Cu) та ніклю (Ni)) передові позиції займають саме порошки ніклю у доволі великій кількості ($\cong 16,5\%$). Частіше за все ці порошки не є кінцевим продуктом, а використовуються у різноманітних проміжних виробничих процесах. Регулярно нанопорошки міді (Cu) та ніклю (Ni) вже достатньо широко застосовують в основному дві ключові галузі — електроніка й обробна промисловість. Таким чином, об'єм практичного використання нанопорошків ніклю безперервно зростає.

Окрім того, нанопорошки Cu та Ni характеризуються високим значенням індукції магнетного насичення і тому є перспективним матеріалом для створення магнетних рідин і компактних композиційних матеріалів. Такі ультрадисперсні порошки можна гранулювати, що також підвищує їхню технологічну цінність.

Велике значення питомої поверхні нанопорошків Cu та Ni дає змогу застосовувати їх у низці хемічних виробництв, перш за все, в електрохімії. Зокрема, нікелеві аноди з нанопорошків вже використовуються для ніклювання та міднення різних виробів.

Інший вид виробів з нанопорошку (нікелеві листи) на цей час використовується в електронній спектроскопії, мас-спектрометрії з індуковано зв'язаною плазмою, низькотемпературній адсорбції азоту, лазерній дифракції, а також для динамічного розсіювання світла. Окрім того, на основі нанопорошків чистого ніклю вже виготовляють пористі фільтри для очищення газів від палива та інших продуктів хемічної промисловости.

Відомо також, що нанопорошки ніклю в якості наплавкових матеріалів застосовуються у нових пришвидшувачах електронів з енергією у 1,5 МеВ і потужністю у 50 кВт.

Також слід зазначити, що нанопорошки міді та ніклю є перспективними матеріалами для створення магнетних рідин у системах запису та зберігання інформації, для створення постійних магнетів в якості магнетних сенсорів, а також у медицині для напрямленої доставки лікарських препаратів, а також магнеторезонансної томографії.

В області матеріалознавства ніклеві нанопорошки мають перспективу більш широкого використання для одержання гідридів ніклю для батарей і для вдосконалення катодних і анодних матеріалів сучасних твердооксидних паливних елементів.

Останнім часом значно підсилюється інтерес і до промислового одержання нанопорошків міді, але спроби одержання саме чистого порошку міді були пов'язані з певними труднощами. Так, у роботі [7] було представлено метод одержання нанопорошку міді у присутності поліакрилату, що впливає на розмір (підвищений) і відсутність потрібної чистоти виготовленого порошку. Автори цитованої роботи змогли одержати лише граничний стан наномасштабного розміру із невисокою чистотою мідного порошку.

В той же час Є. С. Зотовій [8] вдалося одержати більш дрібнодисперсні наночастинки міді розміром від 2 до 5 нм, які, однак, представляють собою металеві ядра з оксидною плівкою на поверхні, у суміші з достатньо великою кількістю вже менш дрібних ($\cong 20$ нм) частинок оксиду Купруму CuO . Такий матеріал потребуватиме додаткового оброблення для одержання чистої міді.

З такими самими труднощами (недостатньо чиста мідь) стикнулися також А. І. Гусєв [9], Г. Ю. Сименюк, І. І. Образцова та Н. К. Єременко [10] під час застосування мідного нанопорошку в каталізі й автомобільній промисловості.

Створення дешевого виробництва нанопорошків ніклю (Ni) та міді (Cu) є важливим завданням сучасних технологій, оскільки попередні результати вказують, що такі порошки можуть бути ключем до синтезу сучасних розчинних [11–26] і нерозчинних вуглецевих наноструктур [27–30], з яких можна створювати сучасні матеріали [31–36]. Іноді такі синтезовані вуглецеві наноструктури здатні зберігати водень [37, 38] і конкурувати з наявними матеріалами [39–50] для сучасних накопичувачів водню [51, 52]. Створені з таких матеріалів вироби є технологічними шедеврами сьогодення [53–55].

У зв'язку з вищесказаним метою даної роботи є одержання виключно чистих нанокристалічних порошків ніклю (Ni) та міді (Cu), що є важливим для застосування їх не тільки в попередньо згаданих напрямках, а й в електротехнічній і радіоелектронній

промисловостях, для виготовлення фільтрів тонкого очищення масел, а також у виробництві металокерамічних виробів, прокладок і втулок [56].

2. ОБЛАДНАННЯ, ВИКОРИСТАНЕ У ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

В процесі електролізу виділяється тепло, що нагріває середовище та саму устатковину. Для відведення тепла робочу посудину було занурено у склянку із сумішшю льоду та солі (рис. 1), завдяки чому було можливо регулювати температуру електроліту та підтримувати її у межах від 15°C до 65°C за анодної густини струму від 1,0 А/дм² до 3,3 А/дм².

Також можна понижувати температуру середовища, штучно перериваючи режим роботи устатковини електролізу, але такий варіант не розглядається, оскільки він виключає можливість застосування даного методу для створення промислового виробництва нанопорошків нікелю та міді. Таким чином, конструкція приладу давала змогу підтримувати температуру заданого рівня.

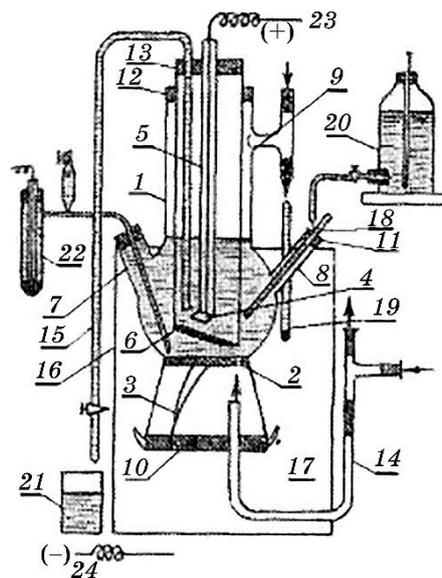
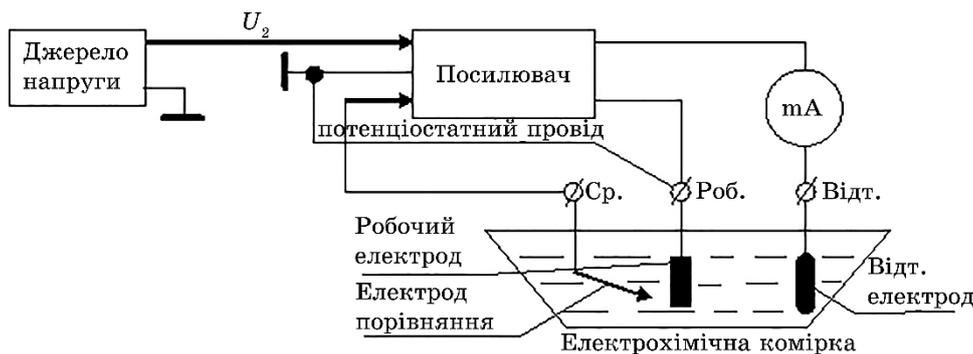


Рис. 1. Схема приладу: 1 — скляний посуд; 2 — катод; 3 — підведення струму до катоди; 4 — анод; 5 — підведення струму до аноди; 6 — діафрагма; 7–9 — тубуси; 10–13 — гумові пробки; 14 — латунна трубка; 15 — сифон; 16 — зовнішній посуд; 17 — лід і сіль; 18, 19 — термометри; 20 — напірний посуд; 21 — склянка; 22 — електрода порівняння; 23, 24 — дроти до потенціостату П-5848.¹

Рис. 2. Схема принципу роботи потенціостату П-5848.²

Схему, яка пояснює принцип роботи з потенціостатом, наведено на рис. 2. Зі схеми видно, що на один вхід підсилювача подається напруга, а на інший — різниця потенціалів між електродою порівняння та робочою електродою. Вхідні напруги в підсилювачі порівнюються, і одержана різниця керує вихідним струмом підсилювача, що поляризує робочу електроду до потенціалу, встановленого на джерелі напруги, який задається.

Точність підтримки потенціалу робочої електроди визначається стабільністю підсилювача та коефіцієнтом підсилення.

Для збільшення точності вимірювання та підтримки потенціалу робочої електроди в потенціостаті було застосовано чотирипровідну схему підключення електрохімічного осередку, за якої робоча електрода осередку заземлюється потенціальним дротом, яким не протікає вихідний струм підсилювача і, отже, не створює на ньому падіння напруги. В результаті цього потенціал робочої електроди щодо електроди порівняння майже точно відповідатиме заданій величині. Значення відданої напруги, а, значить, і потенціалу робочої електроди можуть змінюватися східчасто та за лінійним законом. Значення струму поляризації вимірюється міліамперметром (mA). Потенціостат може використовуватися також у режимі підтримки необхідного значення струму поляризації робочої електроди.

Вимірювання катодних потенціалів проводили, головним чином, із використанням потенціометра П-5848 (рис. 3). Для запобігання попаданню газу носик електроди порівняння злиговувався в скляний фільтер. Повітря від повітродмухала подавалося під електроду та відкачувалося з верхньої частини посудини водоструминною помпою. Перепад тиску вимірювали ртутним сифонним манометром. Вимірювання потенціалів катода проводили в тих же умовах, а також за збереження сталості рН.

У потенціостаті П-5848 використовувалися три підсилювачі

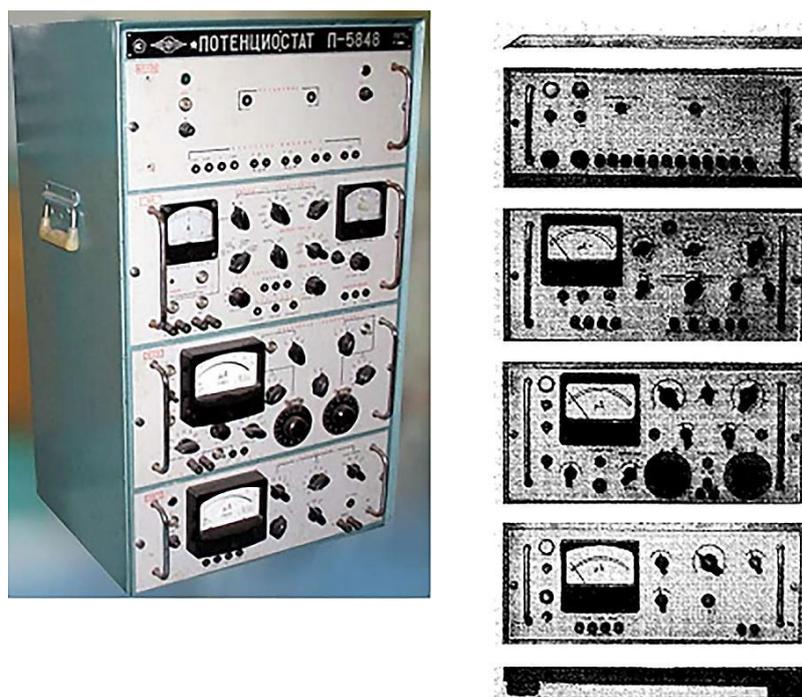


Рис. 3. Робоча станція потенціостату П-5848.³

різного типу: основний підсилювач постійного струму; вихідний підсилювач (підсилювач потужності); стабілізуювальний підсилювач постійного струму із перетворенням сигналу.

Також у потенціостаті П-5848 використовували трикаскадний диференційний підсилювач постійного струму з симетричним входом і виходом. Напруга з резистора «Помножувач струму» під час роботи в режимі гальваностату подається на один із входів, а напруга від «Програмера» потенціалу подається на інший. Це уможливорює використовувати «Програмер» потенціалу із заземленим нульовим проводом і дає змогу понизити фон змінного струму. Через спеціальні клеми «Зовнішня розгортка» до другого входу був підключений електронний «Програмер» потенціалу з генератором прямокутних імпульсів, який не порушує нормальної роботи потенціостату. Необхідну величину струму поляризації IE забезпечує транзисторний підсилювач потужності.

У зв'язку з необхідністю поляризації IE струмом різного напрямку без перемикання потенціостату вихідні підсилювачі складаються з двох незалежних схем (підсилювач *a* і підсилювач *б*), увімкнених таким чином, що величина струму, який протікає крізь IE , є різницею вихідних струмів цих схем.

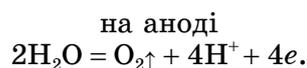
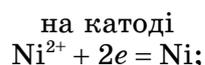
Модель потенціостату П-5848 уможливило забезпечити:

- а) підтримання заданого потенціалу робочої електроди;
- б) зміну потенціалу робочої електроди східчасто та за лінійним законом із різною швидкістю;
- в) підтримку заданого струму поляризації робочої електроди;
- г) зміну струму поляризації робочої електроди східчасто та за лінійним законом із різною швидкістю;
- д) зміну потенціалу або струму поляризації робочої електроди відповідно до напруги зовнішнього генератора, що задає;
- е) вимірювання потенціалу робочої електроди та струму поляризації.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОПОРОШКІВ

Виготовлення нанопорошку ніклю (Ni). У даній частині роботи запропоновано електрохімічні способи одержання нікелевого нанопорошку. Найбільш доцільним з економічної точки зору є спосіб експерименту № 1 (табл.), який полягає в електролізі розчину сульфату Ніклю (NiSO_4) із додаванням хлориду Ніклю II (NiCl_2), борної кислоти (H_3BO_3), тіосечовини ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) та застосуванням високочистої алюмінієвої (Al) катода та платинової (Pt) анода за температури у $45\text{--}65^\circ\text{C}$ та густини струму на катоді від $1,0\text{ А/дм}^2$ до $3,3\text{ А/дм}^2$. Таким способом одержували нанопорошок із середнім розміром частинок у 55 нм .

Окрім описаного, нанопорошок ніклю одержували й іншим способом експерименту № 2 (табл.) — електролізою з розчинними нікелевими (Ni) анодами за реакцією $\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e$ і тією ж самою алюмінієвою (Al) катодою. У цьому випадку в якості електроліту використовували розчин сульфату Ніклю (NiSO_4) близько 60 г/л , хлориду Алюмінію (AlCl_3) 15 г/л та аміаку (NH_3) 137 г/л . Для полегшення зняття осаду нанопорошку ніклю до електроліту додавали 1% стеаринової кислоти ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) та невелику кількість солідолу. Середній розмір частинок одержаного порошку складав 60 нм . Відбувалася реакція:



Експериментальним шляхом було виявлено, що найбільш тонкі наночастинки ніклю ($\cong 40\text{ нм}$) можна одержати з використанням переривчастого струму під час електролізи (тобто струм в процесі електролізи переривали).

Слід зазначити, що в процесі електролізи тіосечовина розкладається; в залежності від її концентрації вміст сірки в одержаних порошках ніклю коливається усього на $0,1\text{--}1,0\%$, що практично не впливає на властивості ніклю.

ТАБЛИЦЯ. Загальні дані експериментів.⁴

Робочий розчин	сульфат Ніклю (NiSO ₄)	• сульфат Ніклю (NiSO ₄) 60 г/л • хлорид Алюмінію (AlCl ₃) 15 г/л, 7 г/л	• сульфат Ніклю (NiSO ₄) 200–450 г/л • хлорид Ніклю II (NiCl ₂) 15–70 г/л • борна кислота (H ₃ BO ₃) 10–40 г/л	сульфат Купруму (CuSO ₄)	• сульфат Купруму (CuSO ₄) 4% • сірчана кислота (H ₂ SO ₄) 45% • сульфат Натрію (Na ₂ SO ₄) 8%
Добавки	• хлорид Ніклю II (NiCl ₂) • борна кислота (H ₃ BO ₃) • тіосечовина ((NH ₂) ₂ CS)		тіосечовина ((NH ₂) ₂ CS)	сірчана кислота (H ₂ SO ₄)	
Катода	алюмінійова (Al)	алюмінійова (Al)	алюмінійова (Al)	мідна (Cu)	мідні (Cu) пластини, що розміщені на віддалі у 0,8 см
Анода	платинова (Pt)	ніклева (Ni)	ніклева (Ni)	мідна (Cu)	
Температура середовища	45–65°C		≈ 15°C	≈ 23°C	54°C
Густина струму на катоді	1,0–3,3 А/дм ²				15,3 А/дм ²
Напруга між пластинами			—		0,775 В
Розмір одержаних частинок нанопорошку	порошок ніклю (Ni) 55 нм	порошок ніклю (Ni) 60 нм	порошок ніклю (Ni) 70 нм	порошок міді (Cu) ≈ 40 нм (дендритної форми)	порошок міді (Cu) ≈ 30 нм (дендритної форми)
Зняття нанопорошку	стеаринова кислота (C ₁₇ H ₃₅ COOH) ≈ 1% солідол			періодичне струшування або систематичні удари по катоді	
Побічні продукти	відсутній	накопичується Нітроген (N) у вигляді аміачної солі	гідроксид Ніклю II (Ni(OH) ₂)	відсутній	

В процесі електролізу у електролітичній ванні накопичується Нітроген (N) у вигляді аміачної солі, від якої слід позбавляти ро-

зчин шляхом періодичної кристалізації через охолодження електролітичної ванни.

Але варто знати, що в іншому варіанті електролізу (за більш низьких температур — нижче 15°C) присутність в електроліті нанесеного на катоду солідолу сприяла небажаному утворенню наноосадів гідроксиду Ніклю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у вигляді лусок на частині поверхні катода. В той же час, під час електролізу розчину, який містить 200–450 г/л сульфату Ніклю, 15–70 г/л хлориду Ніклю II та 10–40 г/л борної кислоти все ж вдається одержати нанопорошок ніклю у експерименті № 3 (табл.), хоча й із дещо більшим середнім розміром частинок (70 нм).

Одержані результати свідчать про те, що виготовлення нанопорошку ніклю різної дисперсності може здійснюватися за різних умов. І ми впевнені, що є більш економічний метод створення нанопорошку ніклю, який криється в іще не використаних можливих варіантах катодної електрохімії.

Виготовлення нанопорошків міді (Cu). У даній роботі було одержано нанопорошки міді (Cu) дендритної форми та високої дисперсності в експерименті № 4 (табл.). Такий результат забезпечила можливість регулювання процесу синтезу нанопорошку міді з величиною насипної ваги у $0,4 \text{ г/см}^3$. Було проведено електролізу розчину електроліту з відносно низьким вмістом Купруму та значною кількістю сірчаної кислоти (H_2SO_4) за високої густини катодного струму та відносно низької температури ($\cong 23^{\circ}\text{C}$). В якості електроліту використовували розчин сульфату Купруму. Анодою та катодою слугували мідні пластини.

В процесі електрохімічної синтезу мідного нанопорошку істотну роль відіграють оптимальні концентрації мідного купоросу та сірчаної кислоти, а також можливість деталізації умов електролізу.

Складність процесу синтезу нанопорошку міді пов'язана з тим, що тривале наростання мідного нанопорошку потребує його видалення з електролізера шляхом періодичних ударів (мідна катода самочинно осипається на дно ванни приблизно після 13,3 ампер-годин електролізу у розрахунку на 1 дм^2 катода).

В нашому випадку виявився найбільш оптимальним процес електролізу, в якому нанопорошок міді систематично видаляється внаслідок періодичного струшування катода. Такі умови проведення електролізу забезпечують достатньо низький рівень витрат електроенергії зі збереженням високої виробничої потужності устатковини. Такий режим можна масштабувати та використовувати для промислового виробництва кристалічного нанопорошку міді.

Доцільним є також наступний режим електролізу, проведений в експерименті № 5 (табл.), де катода (мідні пластини) розміщу-

ються на віддалі у 0,8 см одна від одної в електроліті, який містить 45% сірчаної кислоти (H_2SO_4), 4% сульфату Купруму (CuSO_4) та 8% сульфату Натрію (Na_2SO_4). Оптимальна температура електроліту складає 54°C , густина струму на катоді дорівнює $15,3 \text{ A}/\text{дм}^2$, а напруга між пластинами — $0,775 \text{ В}$.

Тут слід звернути увагу на те, що додавання до вказаного вище електроліту тонко подрібненого, такого, що наближається до колоїдного стану, обвугленого цукру або глюкози, обробленої сірчаною кислотою під час нагрівання, перешкоджає можливому виділенню водню на катоді, підвищуючи таким чином вихід нанопорошку міді за струмом.

У деяких експериментах, — за більш високої густини струму, — додавання у електроліт желатинового клею або таніну приводить до збільшення густини струму на катоді та сприяє одержанню більш дисперсного нанопорошку міді, а також запобігає його можливому окисненню.

У низці випадків такі луски *a priori* одержують через попереднє покриття катод шаром мастильних речовин, зокрема парафіновою або рициновою олівами, а також, іноді, навіть кукурудзяною олією.

Порошки міді та нікелю, одержані у вигляді лусок після видалення з ванни електролізера, подрібнюються у спеціальних «кульових млинах» або розтираються у ступці для забезпечення однорідності. Попередні дослідження показали, що такий нанопорошок вже можна використовувати у технології 3D-друку SLM або ж для створення нових композитів для технології 3D-друку FDM, SLA, CJP [31–36].

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі представлено найбільш економічно та практично вигідний серед інших спосіб електрохімічної катодної синтези нікелевого (Ni) нанопорошку з середнім розміром частинок у 55 нм. В якості електроліту застосовували розчин сульфату Нікелю (NiSO_4) із додаванням хлориду Нікелю II (NiCl_2), борної кислоти (H_3BO_3) та тіосечовини ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$). Процес електролізу проводили за температур у $45\text{--}65^\circ\text{C}$ упродовж двох годин, використовуючи високочисту алюмінієву (Al) катоду та платинову (Pt) аноду.

Електрохімічним методом синтезовано наночастинки — дендрити міді (Cu) високої дисперсності (до 40 нм). Було проведено електролізу розчину електроліту (основна складова — CuSO_4) з низьким вмістом Купруму за умови високого значення густини катодного струму та відносно низької температури (практично кімнатної у 23°C).

Складність процесу електрохімічної синтези нанопорошку міді

була пов'язана з необхідністю видалення мідного шламу з електролізера. З цією метою здійснювали періодичні удари по катоді, яка внаслідок таких маніпуляцій осипалася на дно електролітичної ванни приблизно після 13 ампер-годин електролізу на 1 дм² поверхні катода.

Також в рамках роботи було:

наведено загальну порівняльну таблицю даних електролітичних експериментів;

експериментальним шляхом встановлено, що тонкі наночастинки ніклю ($\cong 40$ нм) можна одержати з використанням переривчастого струму під час електролізу;

встановлено, що в процесі електролізу нанопорошку ніклю у електролітичній ванні накопичується Нітроген (N) у вигляді аміачної солі, від якої слід позбавляти розчин шляхом періодичної кристалізації через охолодження електролітичної ванни;

доведено, що присутність в електроліті нанесеного на катоду солідолу сприяла небажаному утворенню наноосадів гідроксиду Ніклю $Ni(OH)_2$ у вигляді лусок на частині поверхні катода (за температури електролізу $> 15^\circ C$);

виявлено, що найбільш оптимальним є процес електролізу, у якому нанопорошок міді систематично видаляється внаслідок періодичного струшування катода; такі умови проведення електролізу забезпечують достатньо низький рівень витрат електроенергії зі збереженням високої виробничої потужності устаткування;

зафіксовано, що додавання до електроліту тонко подрібненого, обвугленого цукру або глюкози, обробленої сірчаною кислотою під час нагрівання, перешкоджає можливому виділенню водню на катоді; це, в свою чергу, приводить до підвищення виходу нанопорошку міді за струмом;

зафіксовано, що у деяких експериментах, — за більш високої густини струму, — додавання у електроліт желатинового клею або таніну приводить до збільшення густини струму на катоді та сприяє одержанню більш дисперсного нанопорошку міді, а також запобігає його можливому окисненню.

Порошки міді та ніклю, одержані у вигляді лусок після видалення з ванни електролізера, можуть подрібнюватися у спеціальних «кульових млинах» або розтиранням у ступці для створення однорідности. Попередні дослідження показали, що такі нанопорошки вже можна використовувати у технології 3D-друку SLM або для створення нових композитів для технології 3D-друку FDM, SLA, CJP [31–36].

Попередні результати вказують, що нанопорошки ніклю (Ni) та міді (Cu) можуть бути ключем до синтезу сучасних розчинних [11–26] та нерозчинних вуглецевих наноструктур [27–30].

Розроблену технологію можна застосовувати для промислового

виробництва кристалічних нанопорошків міді та ніклю. Окрім того, одержані результати можна використати у виробництві сучасних залізоніклевих (Fe–Ni) акумуляторів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. H. de Boer, *Dinamicheskii Kharakter Adsorbtsii* [The Dynamic Nature of Adsorption] (Moscow: Izd-vo Inostr. Lit.: 1988) (Russian translation).
2. A. Yu. Khomenko and S. I. Tkachenko, *Opredelenie Udel'noy Poverkhnosti Poristykh Materialov Metodami BET i Araganovicha* [Determination of the Specific Surface of Porous Materials by the BET and Araganovich's Methods] (Moscow: Izd-vo Moscow Inzh.-Tekhn. Inst.: 2014) (in Russian).
3. M. Gil'debrandt, E. P. Vershinina, and N. V. Marchenko, *Metallurgiya Tsvetnykh Metallov* [Metallurgy of Ferrous Metals] (Moscow: Izd-vo Literatury po Metallurgii: 2009) (in Russian).
4. V. N. Antsiferov, F. F. Bezrudnyi, and L. N. Balanchikov, *Novye Materialy* [New Materials] (Moscow: Metallurgiya: 2002) (in Russian).
5. R. I. Gusev and A. A. Rempel', *Nanokristallicheskie Materialy* [Nanocrystalline Materials] (Moscow: Metallurgiya: 2001) (in Russian).
6. R. A. Andrievskiy and A. V. Ragulya, *Nanostrukturnye Materialy* [Nanostructured Materials] (Moscow: RDF: 2005) (in Russian).
7. G. A. Danjushina, V. G. Shishka, Ju. M. Berezhnoj, P. D. Derlugjan, and V. M. Lipkin, *Engineering Journal of Don*, Iss. 2, Pt. 2 (2015); <http://www.ivdon.ru/en/magazine/archive/n2p2y2015/3100>
8. Ye. S. Zotova, *Issledovanie Stroyeniya i Svoystv Nanoporoshkov na Osnove Medi, Obladayushchikh Biologicheskoy Aktivnost'yu* [Study of the Structure and Properties of Copper-Based Nanopowders with Biological Activity] (Thesis of Dissert. for PhD Techn. Sci.) (Central Research Institute of Ferrous Metallurgy Named After I. P. Bardina: 2008) (in Russian).
9. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostrukturnye, Nanotekhnologii* [Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies] (Moscow: Fiz.-Mat. Izdat.: 2005) (in Russian).
10. N. K. Yeremenko, *Sposob Polucheniya Nanodispersnogo Poroshka Medi* [Method for Producing of Nanodispersed Copper Powder]: Patent No. S22V15; 2426805 (in Russian).
11. N. S. Anikina, O. Ya. Krivushchenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, S. S. Chuprov, K. A. Mil'to, and A. D. Zolotareno, *Proc. of IX Int. Conf. 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides' (September 5–11, 2005, Sevastopol, Crimea, Ukraine)* (in Russian), p. 848.
12. N. S. Anikina, S. Yu. Zaginajchenko, M. I. Maistrenko, A. D. Zolotareno, G. A. Sivak, and D. V. Schur, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (2005), vol. 172, p. 207.
13. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaychenko, and D. V. Schur, *Rastvorimost' Primesey v Metallakh, Splavakh, Intermetallidakh, Fulleritakh* [Solubility of Impurities in Metals, Alloys, Intermetallics, Fullerites] (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
14. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotareno, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and*

- Chemistry of Carbon Nanomaterials*' (September 22–28, 2007, Sudak, Crimea, Ukraine), p. 680.
15. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and O. Ya. Krivushenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (September 22–28, 2007, Sudak, Crimea, Ukraine)*, p. 676.
 16. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 85.
 17. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 85.
 18. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008).
 19. A. D. Zolotarenko D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, N. S. Anikina, Z. A. Matysina, O. Ya. Krivushchenko, V. V. Skorokhod, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Kniga Tezisev XI Mezhd. Konf. 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov'* (Yalta, Krym, Ukraina: 2009), p. 606 (in Russian).
 20. N. A. Gavryljuk, N. E. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Al'ternativnaya Energetika i Ekhologiya (ISJAE)*, **01–03**: 47 (2021) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.01.004>
 21. N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**, No. 4: 2435 (2021); <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18970>
 22. A. G. Dubovoy, A. O. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, T. V. Efimova, V. P. Zaluts'kyi, T. V. Ruzhitska, A. V. Kotko, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 1: 131 (2013) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2013/1/nano_vol11_iss1_p0131p0140_2013.pdf
 23. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyayeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Nos. 9–10: 504 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z>
 24. S. Yu. Zaginajchenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. F. Dzhabadov, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, S. H. Mamedova, G. D. Omarova, and Z. T. Mamedova, *Al'ternativnaya Energetika i Ekhologiya (ISJAE)*, **19–21**: 72 (2018) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.19-21.072-090>
 25. N. Y. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**, No. 4: 2446 (2021); [doi:10.1166/jnn.2021.18971](https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18971)
 26. N. Akhanova, S. Orazbayev, M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk,

- M. T. Gabdullin, and T. S. Ramazanov, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019); doi:10.18875/2577-7920.3.302
27. I. V. Korotash, Eh. M. Rudenko, M. M. Nyshchenko, G. P. Prikhod'ko, O. I. Rzheshavska, and N. A. Gavrylyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 7: 849 (2007).
28. S. P. Lykhtorovich, M. M. Nyshchenko, I. E. Galstyan, Eh. M. Rudenko, I. V. Korotash, O. I. Rzheshavska, G. P. Prikhodko, and N. A. Gavrylyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 4: 475 (2010).
29. Y. M. Shulga, V. M. Martynenko, A. V. Krestinin, A. P. Kharitonov, G. I. Davidova, E. I. Knerelman, V. I. Krastev, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1349 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.084>
30. D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, O. P. Zolotareno, M. V. Chimbai, N. Y. Akhanova, M. Sultangazina, and E. P. Zolotareno, *Physical Sciences and Technology*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019); <https://doi.org/10.26577/phst-2019-1-p9>
31. G. P. Prikhod'ko, N. A. Gavrylyuk, L. V. Diyakon, M. P. Kulish, A. V. Melezhik, and Yu. I. Sementsov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **4**, No. 4: 1081 (2006) (in Russian).
32. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavrylyuk, G. P. Prikhod'ko, A. V. Melezhyk, M. L. Pyatkovsky, V. V. Yanchenko, S. L. Revo, E. A. Ivanenko, and A. I. Senkevich, *Chemistry and Biology*, 757 (2007).
33. N. A. Gavrylyuk, T. A. Alekseyeva, O. M. Lazarenko, Yu. I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **5**, No. 2: 409 (2007) (in Russian).
34. Y. I. Sementsov, N. A. Gavriluk, G. P. Prikhod'ko, and T. A. Aleksyeyeva, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, 327 (2008).
35. Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotareno, E. N. Kabachkov, V. E. Muradyan, D. N. Voylov, V. A. Smirnov, V. M. Martynenko, D. V. Shchur, and A. P. Pomytkin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **11**, No. 1: 161 (2013) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2013/1/nano_vol11_iss1_p0161p0171_2013.pdf
36. A. A. Volodin, A. D. Zolotareno, A. A. Belmesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2014/4/nano_vol12_iss4_p0705p0714_2014.pdf
37. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 6: 2742 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.092>
38. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotareno, Z. A. Matysina, N. Veziroglu, and N. E. Scryabina, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.087>
39. D. V. Schur and V. A. Lavrenko, *Vacuum*, **44**, No. 9: 897 (1993); [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(93\)90247-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(93)90247-8)
40. Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur,

- Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, No. 1: 9 (1995);
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00106-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00106-5)
41. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, **21**, Nos. 11–12: 1085 (1996);
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00050-X)
 42. Yu. M. Lytvynenko, and D. V. Schur, *Renewable Energy*, **16**, No. 1: 753 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00272-9)
 43. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russian Physics Journal*, **44**, No. 11: 1237 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1015318110874>
 44. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and T. M. Gabdullin, *Al'ternativnaya Energetika i Ekhkologiya*, **13–15**: 37 (2017) (in Russian);
<https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.13-15.037-060>
 45. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 2: 253 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1395-5>
 46. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, No. 33: 16092 (2018);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168>
 47. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Y. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, No. 45: 24810 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205>
 48. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, No. 50: 25520 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.069>
 49. D. V. Shchur, S. Yu. Zaginaichenko, Ayfer Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Russian Physics Journal*, **64**, No. 1: 89 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11182-021-02304-7>
 50. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, Iss. 11: 7281 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.025>
 51. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, No. 9: 7565 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.006>
 52. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 3: 1811 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011>
 53. D. V. Schur, N. S. Astratov, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotarenko, *Trudy VIII Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya' (September 14–20, 2003, Sudak, Crimea, Ukraine)*, p. 424 (in Russian).
 54. S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. Yu. Schur, *Izvestiya, Physics of the Solid*

- Earth*, **47**, No. 4: 327 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1069351311030062>
55. V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotareno, and A. D. Zolotareno, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, No. 9: 596 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00021-y>
56. Yu. S. Semenyuk, I. I. Obraztsova, and N. K. Yeremenko, *Sposoby Polucheniya Nanodispersnykh Poroshkov* [Methods for Obtaining Nanodispersed Powders] (Moscow: Nauka: 2005) (in Russian).

¹*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

²*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Omeljan Pritsak Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

³*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Acad. Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

⁴*Kazakhstan–British Technical University,
59, Tole bi Str.,
050000 Almaty, Kazakhstan*

⁵*NNLOT, Al-Farabi Kazakh National University,
71, Al-Farabi Ave.,
050040 Almaty, Kazakhstan*

¹ **Fig. 1.** The device scheme: 1—glassware; 2—cathode; 3—current supply to the cathode; 4—anode; 5—current supply to the anode; 6—diaphragm; 7–9—tubes; 10–13—rubber plugs; 14—brass tube; 15—siphon; 16—external vessel; 17—ice and salt; 18, 19—thermometers; 20—pressure vessel; 21—glass; 22—reference electrode; 23, 24—wires to the P-5848 potentiostat.

² **Fig. 2.** Scheme of the operation principle of the P-5848 potentiostat.

³ **Fig. 3.** Workstation of the P-5848 potentiostat.

⁴ **TABLE.** General experimental data.

PACS numbers: 62.20.fg, 62.23.Pq, 81.05.Ni, 81.20.Ev, 81.40.Lm

Effect of Plating of Carbon Fibres with Ni on Properties of Fe-Based Materials

Mahmud Elkady¹, A. V. Minitsky¹, I. Yu. Trosnikova¹, P. I. Loboda¹,
and D. S. Leonov²

¹*National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremogy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

²*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The structure and properties of the material based on carbonyl iron reinforced with carbon fibres, which are previously plated with nickel, are studied. Uncoated carbon fibres are used for the first group of samples, and nickel-plated carbon fibres are used for the second group. Nickel plating is found to provide better adhesive interaction between carbon fibres and iron. As shown, the reinforcement with nickel-plated carbon fibres allows increasing both the strength limit and the plasticity of materials. At the same time, for samples sintered at 900°C, the strength does not increase fundamentally (from 661 MPa to 697 MPa), but the relative elongation doubles from 22.7% to 45.1%. Using the method of fractographic analysis, the viscous nature of the destruction of the samples is established, and it is shown that the microrelief of the surface is characterized by oblique fractures, which is due to the formation of viscous dimples under the action of tangential stresses. An increase in the sintering temperature to 1000°C provides an increase in the compressive strength of the samples to 1002–1185 MPa, while the samples containing clad fibres have strength of 180–185 MPa higher than the strength of samples with carbon fibres not plated with nickel.

У роботі досліджено формування структури та властивості матеріалу на основі карбонільного заліза, армованого вуглецевими волокнами, попередньо плакованими ніклем. Для першої партії зразків було застосовано неплаковані вуглецеві волокна, а для другої — вуглецеві волокна, плаковані ніклем. Встановлено, що плакування ніклем забезпечує кращу адгезійну взаємодію між вуглецевими волокнами та залізом. Показано, що армування вуглецевими волокнами, плакованими нік-

лем, уможливило збільшити як границю міцності, так і пластичність матеріалів. Для зразків, спечених за 900°C, міцність зростає не принципово — від 661 МПа до 697 МПа, однак відносне видовження збільшується вдвічі — від 22,7% до 45,1%. Методом фрактографічної аналізи встановлено в'язкий характер руйнування зразків і показано, що мікрорельєф поверхні характеризується косими зламами, що зумовлено утворенням в'язких ямок під дією дотичних напружень. Збільшення температури спікання до 1000°C забезпечує зростання міцності на стиснення зразків до 1002–1185 МПа; зразки, які містять плаковані волокна, мають міцність, на 180–185 МПа вищу за міцність зразків з вуглецевими волокнами, неплакованими ніклем.

Key words: iron, nickel, plating, reinforcement, carbon fibres.

Ключові слова: залізо, нікель, плакування, армування, вуглецеві волокна.

(Received 27 September, 2022)

1. INTRODUCTION

Alloying of iron aimed at obtaining steels with special properties is the process of adding other metallic and non-metallic elements to iron to produce alloys with heightened quality. There are alloying elements, which increase corrosion resistance, malleability, and elastic moduli of steels. Sheets and profiles of alloyed steels are widely used to produce various structures in mechanical engineering and construction. The properties of certain steel have to meet the service conditions of the products made from this steel and the technologies used for connecting individual parts [1].

Thermal fatigue and wear are one of the main causes of failure of parts, which limits their service lifecycle. Therefore, it is important to prolong the service lifecycle of parts by strengthening the material both in volume and on surface. The addition of reinforcing carbon fibres, which have high elastic modulus and strength, is one of the techniques for strengthening steel products [2]. Moreover, the addition of discrete fibres uniformly distributed in the steel matrix provides isotropy of the material properties and, at the same time, it increases its strength.

The properties of iron can be improved with various alloying elements: taking into account the thermodynamic properties of metals, we can assume that the production of an iron–nickel alloy is free from any complications, but in practice, some problems appear [3]. Due to the side oxidation process, iron changes from the divalent state to the trivalent one during the interaction of the metals upon the production of an iron–nickel alloy. As a result, the yield of the

alloy decreases, and some physical properties deteriorate. Well-known developers and suppliers of iron powders and Fe-based alloys widely use special iron powders coated with organic components in their latest developments [4–6].

Recently, amorphous alloys have been used with aim to solve this problem due to their unique physical, mechanical, and chemical properties [7]. In most cases, amorphous alloys are produced in the form of ribbons, powders, or wire with small thickness or diameter; so, their use as structural materials is limited [8]. The coatings have always been used for strengthening the surface of cast iron, so it was possible to achieve high hardness. Nickel is beneficial as it prevents the diffusion of carbon and reduces the cooling tendency of the structure in the molten partially zone. Therefore, Fe–Ni-based alloys have always been used as fillers in the processes of welding cast iron with spherical carbides. However, the mechanical properties of Fe–Ni-based alloys are always poor, when they are used in the processing of high-strength cast irons [9].

Thus, the purpose of this work was to study the structural, physical, and mechanical properties of materials based on carbonyl iron reinforced with carbon fibres additionally coated with nickel.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUES AND RESULTS

The samples for the study were produced in accordance with the following technological process.

First, mixtures with certain compositions were prepared (Table 1).

Carbon fibres were previously coated with Ni by chemical deposition (reducing nickel chloride with hypophosphite in an aqueous solution). This method is relatively inexpensive and does not require special expensive equipment, while it allows obtaining high-quality coatings from various materials with high adhesion between the substrate and the coating [10].

However, despite the advantages of chemical deposition technique, there are no systematic data and clear recipes for plating carbon fibres with metal coatings, so this question is to be studied. The process of nickel deposition by chemical reducing its salts with

TABLE 1. Initial compositions of mixtures (wt.%).

Mixture	Ratio of components, wt. %			
	Carbonyl iron	Carbon fibres coated with Ni	Carbon fibres	Phenolic binder
1	97	0.5	—	2.5
2	97	—	0.5	2.5

hypophosphite solution provides the possibility to produce a coating with uniform thickness and quality on all the fibre surfaces, which contact with the solution. Nickel was deposited on carbon fibres as follows. Carbon fibres were placed into a bath with a working solution containing nickel chloride (as a source of nickel), sodium citric acid, sodium hypophosphite, and ammonium chloride (complexing agents). To adjust the pH level of the solution, a 25% ammonia solution was added to the bath that provided a stable alkaline environment. The alkaline solution has high stability, its composition is easy to adjust, it has no tendency to self-discharge, and it is good for long-term operation. The process of reduction in the alkaline solution occurs by the following reaction:



The optimal parameters, *i.e.*, temperature of 82–88°C and pH \geq 11, were determined; rate of nickel deposition on carbon fibres was 2–3 $\mu\text{m}/\text{h}$. The carbon fibres before and after plating are shown in Fig. 1.

The next stage was dipping of carbon fibres into the iron mix-

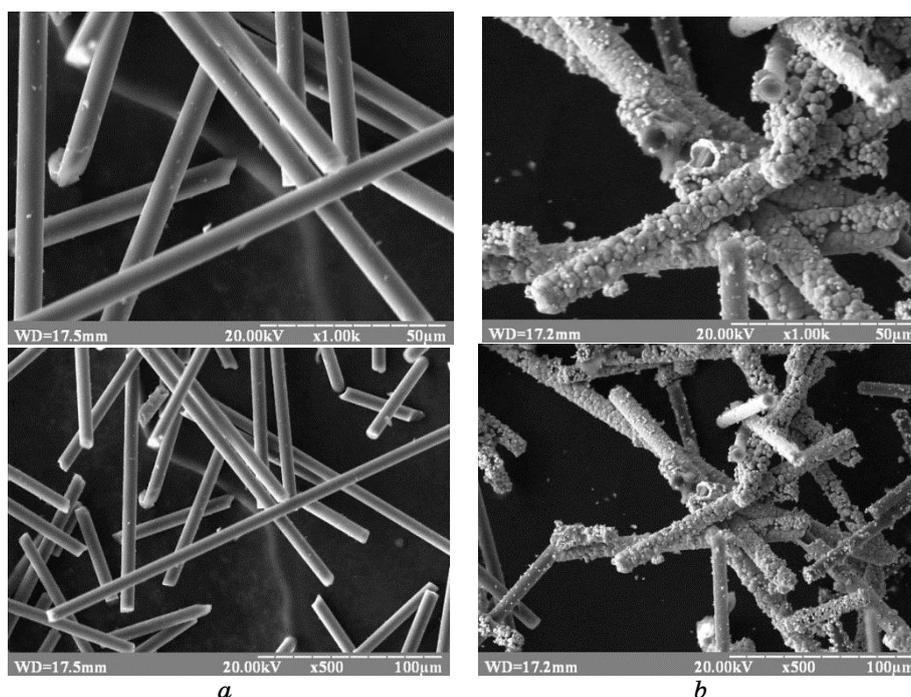


Fig. 1. Carbon fibres: *a*—non-plated carbon fibres; *b*—Ni-plated carbon fibres.

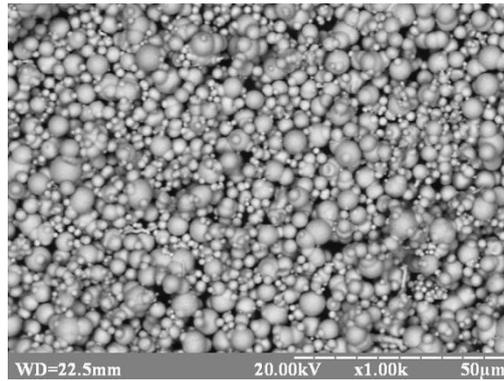


Fig. 2. Carbonyl iron powder.

ture. Carbonyl iron powders had a spherical shape and a size of 2–5 μm (Fig. 2). The small size of the carbonyl iron particles provides higher sintering activity due to the high specific surface area, which allows using lower sintering temperatures for the Fe-based materials.

The next stage was mixing iron powder and carbon fibres with the phenolic binder. The samples were pressed in a hydraulic press under a pressure of 350 MPa. Then, the samples were sintered at 900 and 1000°C for 15 min in a hydrogen atmosphere, and the fracture surfaces were examined (Fig. 3).

According to the results of metallographic analysis, non-plated fibres practically do not interact with the iron matrix, in contrast to the Ni-plated ones. The contact interaction between the plated fibres and the iron matrix is provided by the Ni coating, which provides better adhesive interaction between carbon fibres and the iron matrix. High adhesive interaction between the components is the necessary condition for the formation of composites with high mechanical properties. To confirm this, the sintered samples were compression tested (see Table 2), and then, the fracture surfaces were examined.

The results of mechanical tests showed that plating fibres with nickel increased both the strength and the plasticity of the materials. After sintering at 900°C, the strength increased by $\cong 5\%$ (from 661 to 697 MPa), whereas relative strain doubled (from 22.7% to 45.1%) (see Table 2). The increase in plasticity is explained by the mechanism of interaction between the fibres and the matrix; the increased contact area of plated fibres provides higher values of yield strength and relative strain. The fractographic studies confirmed ductile nature of fracture (Fig. 4). Elongated fracture dimples are observed, which formed under the action of tangential

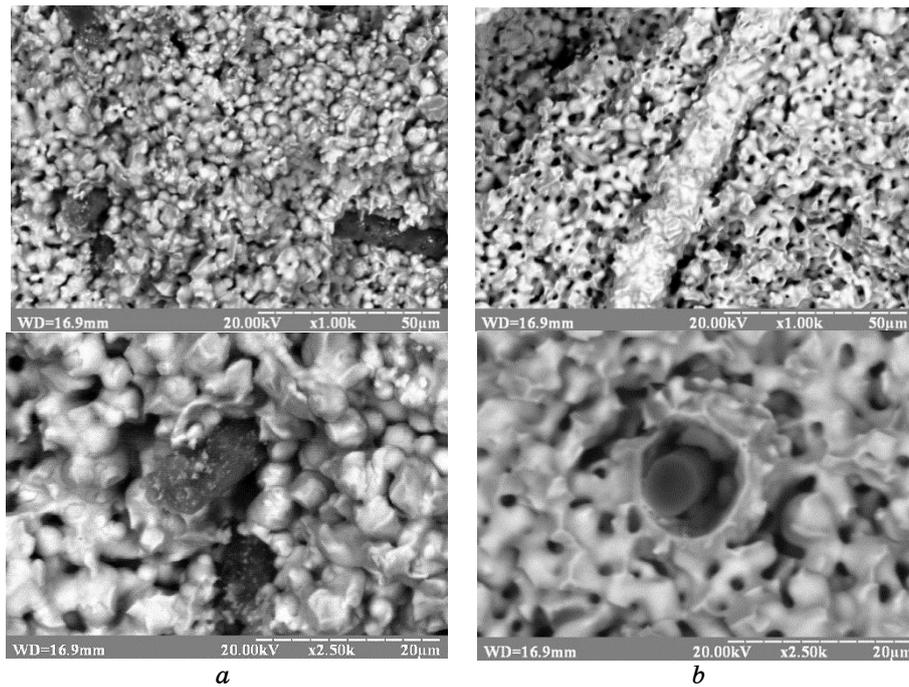


Fig. 3. Fracture surfaces of the composite materials reinforced with non-plated (a) and Ni-plated (b) carbon fibres after sintering at 900°C.

TABLE 2. Mechanical properties of different materials.

Material	T , °C	Limit of proportionality $\sigma_{0.1}$, MPa	Proof yield stress $\sigma_{0.2}$, MPa	Maximum stress σ_B , MPa	Relative strain, %
Fe/C/Bakelite (97/0.5/2.5%)	900	103	147	661	22.7
	1000	154	245	1002	23.9
Fe/C + Ni/Bakelite (97/0.5/2.5%)	900	74	182	697	45.1
	1000	198	265	1185	32.4

stresses.

The increase in the sintering temperature to 1000°C led to an increase in the compressive strength up to 1002–1185 MPa, and the specimens with Ni-plated fibres had a strength by 180–185 MPa higher compared to the specimens with non-plated fibres. The significant increase in strength of the composites with Ni-plated fibres can also be attributed to the fact that the nickel coating provides the integrity of the carbon fibres, *i.e.*, the coating acts as a barrier

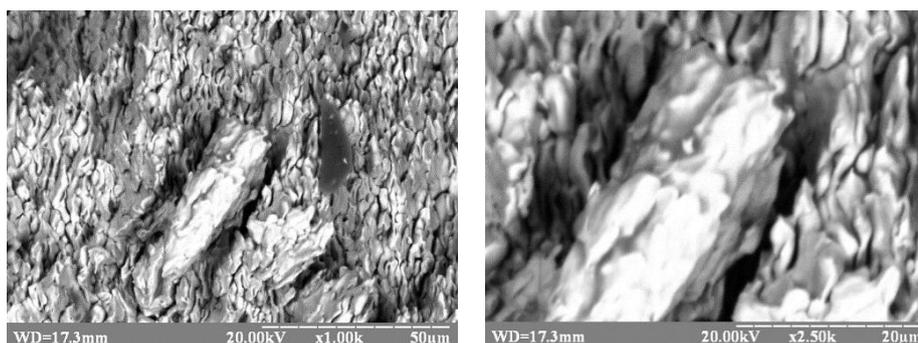


Fig. 4. Fracture surfaces of composites reinforced by Ni-plated carbon fibres (compression tests).

layer and preserves the fibres during pressing and other types of deformation.

3. CONCLUSIONS

The process of plating of carbon fibres with Ni was studied, and the optimal technological parameters of plating were determined: $T = 82\text{--}88^\circ\text{C}$, and solution with $\text{pH} \geq 11$. These parameters provided Ni deposition rate of $2\text{--}3 \mu\text{m/h}$.

The structure of composites based on an iron matrix with reinforcing carbon fibres was studied. As shown, the interaction between the Ni-plated fibres and the iron matrix is provided by a layer of nickel coating that heightens the adhesion between the carbon fibres and iron.

The results of mechanical tests showed that plating the fibres with Ni provides increasing both maximum strength (by $180\text{--}185 \text{ MPa}$) and plasticity of the materials. The increase in plasticity is explained by the mechanism of interaction between the fibres and the matrix: higher contact area of Ni-plated fibres provides higher values of yield stress and relative strain. Another cause of strength increase in iron specimens with Ni-plated fibres is related to the fact that Ni coating provides the integrity of carbon fibres, *i.e.*, the coating acts as a barrier layer and preserves carbon fibres.

REFERENCES

1. Y. Li et al., *Journal of Materials Processing Tech.*, **269**: 163 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.02.010>
2. Tom Taylor, David Penney, and Jun Yanagimoto, *One-Step Process for Press Hardened Steel–Carbon Fiber Reinforced Thermoset Polymer Hybrid Parts*.

- (Steel research: 2020); <https://doi.org/10.1002/srin.202000085>
3. Ruifeng Li, Yajuan Jin, Zhuguo Li, Yanyan Zhu, and Mingfang Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **1** (2014).
 4. Fuqiang Zhai, Eloi Pineda, M. Jazmín Duarte, and Daniel Crespo, *J. Alloys Compd.*, **604**: 157 (2014).
 5. T. M. Yue, Y. P. Su, and H. O. Yang, *Mater. Lett.*, **61**: 209 (2007).
 6. Chong Cui, Fuxing Ye, and Guirong Song, *Surf. Coat. Technol.*, **206**: 2388 (2012).
 7. Xiaoyang Ye and Yung C. Shin, *Surf. Coat. Technol.*, **239**: 34 (2014).
 8. Vamsi Krishna Balla and Amit Bandyopadhyay, *Surf. Coat. Technol.*, **205**: 2661 (2010).
 9. Cunshan Wang, Yongzhe Chen, Ting Li, and Biao Yao, *Appl. Surf. Sci.*, **256**: 1609 (2009).
 10. A. Minitzky, Ye. Byba, N. Minitzka, and S. Radchuk, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **2/12**: No. 98: 44 (2019); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.164017>

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.23.Pq, 81.05.Rm, 81.10.Bk, 81.15.Gh, 81.40.Lm, 81.70.Bt

Масивні мікропористі композити, конденсовані з парової фази

М. І. Гречанюк¹, В. Г. Гречанюк², В. А. Шаповалов³, І. М. Гречанюк²,
О. В. Маценко², А. В. Козирев², В. І. Гоц²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна

²Київський національний університет будівництва і архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна

³Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна

В даній статті розглядаються проблеми мікропористих конденсованих матеріалів, одержаних з парової фази. Показано вплив концентрації другої фази та температури осадження на розміри пор і умови їх регулювання. Встановлено, що створення матеріалів з регульованою відкритою пористістю можливе, якщо вміст тяжкотопких наночастинок не менше 4 мас.% і температура осадження не нижче 600°C. Концентрація тяжкотопкої фази має значний вплив на об'єм і розмір пор, оскільки збільшення концентрації тяжкотопкої фази за постійної температури підкладки збільшує ймовірність взаємочину сконденсованих атомів тяжкотопкої сполуки. Підвищення температури відпалу приводить до інтенсифікації процесів злиття пор. Із збільшенням часу відпалу у вакуумі значна частина пористості переходить у відкриту пористість у конденсатах, що містять 20–30 мас.% Al₂O₃. Показано, що процеси коалесценції пор завершуються після 25 годин відпалу у вакуумі за температури у 1200°C. В якості другої фази можна використовувати такі включення, як оксиди, фториди, сульфідиди. Вміст солей у титановій матриці більше 45 мас.% небажаний, оскільки це значно порушує суцільність матеріалу. Досліджено залежність середнього розміру пор у конденсаті (Ni–20 мас.% Cr)–Al₂O₃ в залежності від температури підкладки 700–900°C. Середні розміри пор значно залежать від температури осадження та часу відпалу конденсатів у вакуумі. Відкриту пористість можна регулювати в межах до 50% від загальної пористості з середніми розмірами пор у 0,1–8 мкм. Доведено, що відкрита пористість переважає за вищих температур підкладки у відносному балан-

сі відкритої–закритої пористостей. Крім того, представлено фізико-механічні властивості конденсату після витримки у воді та після вакуумного відпалу. Концентрації тяжкотопких частинок понад 10 мас.% у пористому композиті приводять до значних погіршень показників пластичності та міцності. Вакуумний відпал значно збільшує міцність. Ущільнені мікропористі матеріали можуть бути нанесені у вигляді покриття на поверхню будь-якої форми або у вигляді відокремлених від підкладки матеріалів товщиною до 6 мм і діаметром до 1 м.

The problems of microporous condensed materials obtained from the vapour phase are discussed in this article. The influence of the secondary-phase amount on the pore sizes and the pore-sizes' dependence on the deposition temperature as well as on conditions, under which they are regulated, are shown. As established, the creation of materials with adjustable open porosity is possible with a content of refractory nanoparticles of not less than 4 wt.% and a deposition temperature of not less than 600°C. The concentration of the refractory phase has a significant effect on the volume and size of the pores; so, increasing the concentration of the refractory phase at a constant substrate temperature increases the probability of interaction of condensed atoms of the refractory compound. An increase of the annealing temperature leads to an intensification of pore fusion processes. With increasing annealing time in vacuum, a significant part of the porosity turns into open porosity in condensates containing 20–30 wt.% Al_2O_3 . As shown, the coalescence processes of the pores are completed after 25 hours of annealing in vacuum at a temperature of 1200°C. As a secondary phase, it can be used such inclusions as oxides, fluorides, sulphides. The salt content in the titanium matrix of more than 45 wt.% is undesirable, because it violates significantly the continuity of the material. Therefore, the average pore size depends significantly on the deposition temperature and the annealing time of the condensates in vacuum. Open porosity can be adjusted in the range 0–50% of the total porosity with average pore sizes from 0.1 to 8 μm . As proved, the open porosity prevails at higher substrate temperatures in the relative balance of open–closed porosities. In addition, the physical and mechanical properties of condensate after exposure in water and after vacuum annealing are presented. Concentrations of refractory particles over 10 wt.% in the porous composite leads to significant deterioration of plasticity and strength. Vacuum annealing increases significantly the strength. Compacted microporous materials can be applied as coatings on the surface of any shape or in the form of precursors up to 6 mm in thick and up to 1 m in diameter.

Ключові слова: електронно-променеве обладнання, метод випаровування–конденсації, топлення металів і сплавів, пароконденсовані композиційні матеріали, відкрита пористість, тіньові зони.

Key words: electron-beam equipment, evaporation–condensation method, melting of metals and alloys, vapour-condensed composite materials, open porosity, shadow zones.

(Отримано 9 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Нині є кілька технологій одержання пористих матеріалів методами порошкової металургії. По-перше, деталі виготовляють без добавок чи наповнювачів шляхом: а) пресування у прес-формах; б) гідростатичного пресування в еластичних контейнерах; в) вібраційного пресування або ущільнення; г) вальцювання смужок або стрічок; д) спікання вільно насипних порошків.

По-друге, виготовлення деталей відбувається із введенням добавок або наповнювачів, що застосовуються для збереження пор, які повністю видаляються через спікання, тобто не беруть участь в ущільненні матеріалів, або використовуються для збереження пористості й активації спікання, особливо якщо вироби одержують спіканням вільно насипних порошків, у яких завдяки дії наповнювачів досягається певна міцність виробів, або наявність добавок сприяє одержанню міцних матеріалів лише за рахунок зміцнення внутрішніх контактів між частинками у випадку виникнення рідкої фази.

Є й інші методи одержання пористих матеріалів з волокон, металевих стрижнів і сіток. Нові перспективи одержання матеріалів із заданим об'ємом пористості та розміром пор відкриває парофазна технологія [1, 2].

Процес випаровування з подальшою конденсацією металів і неметалів з парової фази у вакуумі приводить до реалізації двох підходів у рамках одержання пористих (мікропористих) матеріалів з додатковим запровадженням нанодисперсних включень, які дають можливість, з одного боку, одержати пористість у процесі осадження матеріалу та повністю зберігатися їй у ньому, з іншого боку, повністю видалятися з нього в процесі подальшого термооброблення.

За термічного оброблення дисперсні нановключення можуть брати або не брати участь у формуванні пор.

У статті [3] показано, що міжфазна взаємодія на межі частинка–розтоплений метал може характеризуватися кутом змочування Θ між нанодисперсною частинкою та розтопленим металом. Таким чином, певні значення кута змочування Θ будуть характеризувати наявність або відсутність взаємодії на міжфазній межі. У роботах [4] і [5] пояснюється відсутність міжфазних взаємодій у вибраних конденсованих системах, у разі якщо кут змочування тяжкотопких частинок металевим розтопом знаходиться в межах $\Theta = 60\text{--}180^\circ$. Відсутність у таких системах міжфазної взаємодії та, як наслідок, дифузії атомів металевої фази приводить до утворення тінювих зон (пор), що виникають у процесі конденсації (рис. 1).

Одержані матеріали знайшли застосування як покриття на

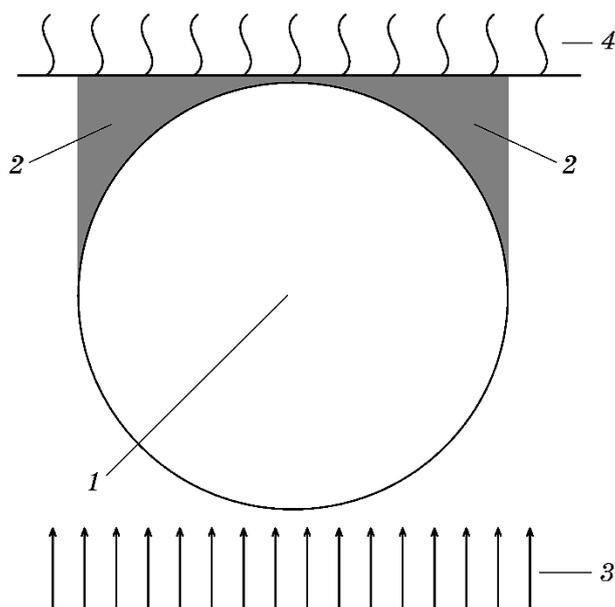


Рис. 1. Схема механізму утворення пористості в конденсаті, одержаному методом випаровування–конденсації у вакуумі: 1 — тяжкотопка на наночастинка; 2 — тіньові зони; 3 — паровий потік; 4 — поверхня конденсації.¹

спеціальні металеві фільтри, одержані методами порошкової металургії, з формуванням градієнту розмірів пор по товщині покриття, що осаджується.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Композиційні матеріали одержували на електронно-променевої установці УЕ-159 методом високошвидкісного випаровування–конденсації відповідних зливків. Для одержання конденсованих матеріалів використовували вихідні (випаровувані) матеріали чистотою не нижче 99,5%. Застосування як джерел енергії потужних електронно-променевих гармат (у 60 кВт кожна) дає можливість випаровувати практично будь-які матеріали і з'єднання та одержувати масивні конденсовані матеріали, які важко одержувати традиційними металургійними методами. Випаровування матеріалу матриці здійснювали з водоохолоджуваного мідного тигля діаметром у 70 мм. Оксиди випаровували з мідного водоохолоджуваного тигля з робочою поверхнею 315×60×40 мм у формі човника, який у процесі випаровування оксиду здійснював зворотньо поступний рух для забезпечення швидкості рівномір-

ного випаровування другої фази. Конденсація змішаних парових потоків здійснювалася на підкладинку з криці марки СтЗ, попередньо оброблену до шерсткості $R_e = 0,63$ (ГОСТ 2759-73). Для легкого відділення конденсату від підкладинки на неї попередньо наносили підшар CaF_2 товщиною у 10–20 мкм.

Масивні конденсати формували за трьох температур підкладинки: 500, 700, $900 \pm 25^\circ\text{C}$. Для одержання конденсату із вмістом другої фази, що змінюється по довжині підкладинки, її розташовували вздовж лінії тиглів. Віддаль між центрами тиглів з матеріалом матриці та другої фази складала 150 мм.

Одержані конденсати розділяли на пластини розміром 20×220 мм по ширині підкладинки, з яких готували зразки для дослідження структури, хемічного та фазового складів, визначення густини та відкритої пористості, а також механічних властивостей. Кількісне визначення компонентів у композитах проводили за методиками, описаними у роботі [6]. Вивчення тонкої структури проводили на електронному мікроскопі JSEM-200 з пришвидшувальною напругою у 75 кВт із прямим спостереженням тонких фолій на просвіт. Елементи структури також досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа РЕМ-200. Фазовий склад вивчали за двома методиками [7, 8].

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Виходячи з викладеного вище механізму утворення пор, для одержання матеріалів із заданою відкритою пористістю необхідно виконати певні умови. Для цього потрібно скоригувати кут змочування між тяжкотопкою частинкою та розтопленим металом. Ці дані найповніше викладено у роботах [9, 10] і одержано експериментальні результати для складних систем.

Експериментальний підхід заснований на вивченні розмірів пор і розподілу їх по поверхні та в об'ємі конденсату з двома змінними — температурою підкладинки та кількістю тяжкотопкого матеріалу, який вводиться й утворює пористість. Процес осадження досліджуваного матеріалу на підкладинку відбувався за температури від 500°C до 900°C . Кількість тяжкотопких частинок з нижньою межею концентрації сприяє утворенню достатньої кількості тінювих зон, які ростуть і формують відкриту пористість. Верхня межа концентрації тяжкотопкої фази визначається фізико-механічними властивостями матеріалу (міцністю та твердістю).

Для проведення дослідження в якості другої фази було обрано дві сполуки — Al_2O_3 та NaCl . Ці матеріали або видаляються з матриці осадженого композиту в процесі подальшого вакуумного відпалу (NaCl), або залишаються в конденсаті, утворюючи тінюві ділянки (Al_2O_3).

Процес утворення композиту супроводжувався одночасним випаровуванням основного матеріалу (матриці) та тяжкотопкої фази з двох тиглів, розташованих у технологічній камері.

За високих температур підкладинки, на яку здійснюється конденсація парового потоку, відбувається злиття дисперсних частинок (коалесценція). Ступінь злиття частинок регулює збільшення обсягу одиничних тіньових зон. Паралельно також відбувається коагуляція наявних наскрізних і відкриття окремих пор.

Формування матеріалів з регульованою відкритою пористістю за низької температури підкладинки ($< 500^{\circ}\text{C}$) важко забезпечити, оскільки в результаті поганого контакту межових кристалів металевої матриці спостерігається додаткове відкриття каналів по межах між кристалітами, що погіршує оптимальні фізико-механічні властивості.

В результаті численних експериментів встановлено, що створення матеріалів з регульованою відкритою пористістю можливе за вмісту тяжкотопких наночастинок не менше 4 мас.% та температури осадження не нижче 600°C . Враховуючи закономірності формування пористих композитів, регулювання обсягу та розмірів наскрізних пор можна здійснити трьома способами:

- 1) змінюючи температуру підкладинки за заданої концентрації тяжкотопкої сполуки;
- 2) змінюючи склад тяжкотопкої фази за постійної температури підкладинки;
- 3) змінюючи як концентрацію тяжкотопкої фази, так і температуру підкладинки.

У першому варіанті поряд з підвищенням температури підкладинки збільшується рухливість атомів конденсованої тяжкотопкої фази і відповідно розмір тяжкотопких частинок. Залежно від ступеня збільшення розміру частинок здійснюється коагуляція дрібних наскрізних пор і додаткове відкриття відокремлених пор, які у свою чергу з'єднуються з наявними збільшеними наскрізними порами. Таким чином, в одиниці об'єму матеріалу із загальним підвищенням відкритої пористості спостерігається зменшення кількості пор і збільшення їхніх розмірів.

Істотний вплив на об'єм і розмір пор має концентрація тяжкотопкої фази. Зі збільшенням концентрації тяжкотопкої фази за постійної температури підкладинки ймовірність взаємодії сконденсованих атомів тяжкотопкої сполуки зростає. З інтенсифікацією процесу коагуляції частинок розміри пор збільшуються, а із зростанням концентрації тяжкотопкої фази, що вводиться, збільшується в одиниці об'єму матеріалу наскрізна пористість.

Зміни концентрації тяжкотопкої фази та температури підкладинки використовуються в тому випадку, коли потрібне створення спеціальних пористих матеріалів із особливими фізико-

механічними властивостями або матеріялів з градієнтом за розмірами та кількістю пор.

Розглянуті технологічні варіанти формування та регулювання відкритої пористості свідчать про можливість одержання безлічі пористих матеріялів зі складнолегованою металевою матрицею, в якій як дисперсні включення використовують тяжкотопкі оксиди або їхні суміші, що погано змочуються металевими розтопами [5]. Вивчення структури та властивостей осаджених пористих матеріялів із парової фази на основі ніклю ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCr-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCrY-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCrAlTi-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCrAl-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, NiCrAl-ZrO_2) і хрому ($\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr-MgO-Al}_2\text{O}_3$) було представлено у публікаціях [11].

Залежно від багатьох чинників, таких як: вибір металевої матриці та дисперсних частинок, температура осадження, концентрація вхідної тяжкотопкої фази, час і температура наступного термічного оброблення, можна регулювати об'єм пористості від 0% до 50% та середній розмір пор у діапазоні від 0 мкм до 8 мкм.

Як приклад можемо розглянути систему $(\text{Ni-20\% Cr})\text{-Al}_2\text{O}_3$. Відкрита пористість вивчалася під час одержання конденсатів з температурою підкладинки у 700°C і 900°C та наступного після осадження вакуумного термооброблення за 1200°C протягом 100 годин. Характер зміни пористості в конденсатах за вказаних температур є подібним. Підвищення температури осадження та часу термооброблення у вакуумі після конденсації сприяє збільшенню об'єму відкритих пор у всіх системах.

Металографічні дослідження показали, що об'єм відкритих пор переважає в конденсатах, одержаних за більш високих температур з відносною рівновагою між відкритою та закритою пористостями (рис. 2, а).

Підвищення температури відпалу приводить до інтенсифікації процесів злиття пор. Після 100 годин відпалу у вакуумі значна частина пористості переходить у відкриту пористість у конденсатах, що містять 20–30 мас.% Al_2O_3 . Однак процеси коалесценції пор у більшості завершуються після 25 годин відпалу у вакуумі за температури у 1200°C .

Аналіза структури конденсату $(\text{Ni-20 мас.\% Cr})\text{-30 мас.\% Al}_2\text{O}_3$ також підтверджує висновок про те, що процес коалесценції пор є активнішим у перші 25 годин відпалення, та за тривалішої витримки значно уповільнюється.

На рисунку 2, б показано залежність середнього розміру пор у конденсаті $(\text{Ni-20 мас.\% Cr})\text{-Al}_2\text{O}_3$ в залежності від температури підкладинки ($700\text{--}900^\circ\text{C}$). Середні розміри пор значно залежать від температури осадження та часу відпалу конденсатів у вакуумі. Однак такий підхід щодо одержання пористих конденсатів має деякі недоліки. За концентрації тяжкотопких частинок понад 10 мас.% у пористому композиті спостерігається практично

нульова пластичність і низька міцність.

Найбільш перспективним є метод одержання конденсованих з парової фази пористих матеріалів, з матриці яких в процесі відпалу або розчинення видаляються дисперсні частинки. Найбільш прийнятними для цих цілей є фториди та хлориди *S* та *P* підгруп періодичної системи.

Перші експериментальні результати у цьому напрямі були одержані у роботі [12]. У тій роботі досліджували конденсати титану, що містять NaCl, одержані за температури підкладки у 600°C у вигляді листів діаметром у 800 мм та товщиною у 1–2 мм.

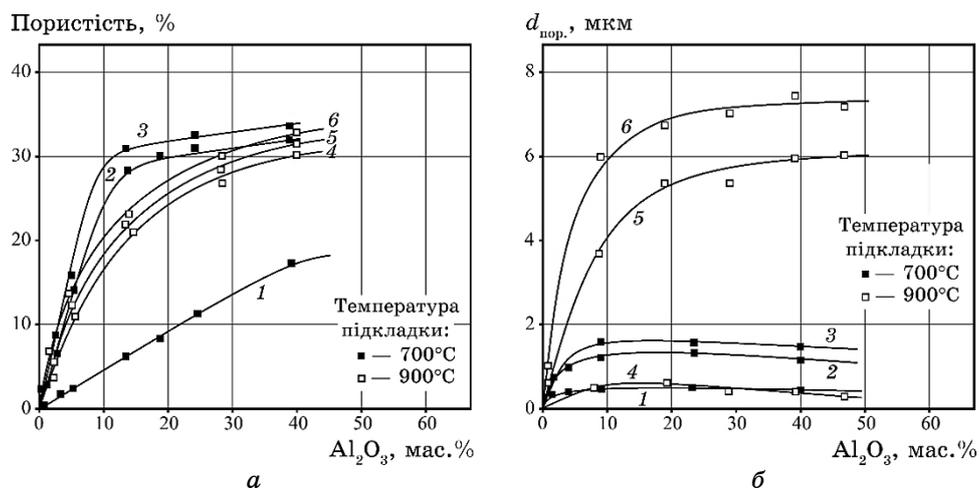


Рис. 2. Залежності від концентрації Al_2O_3 (а) відкритої пористості для конденсату $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (1, 4 — вихідні, 2, 5 — відпалені, 1200°C, 25 год., 3, 6 — відпалені 1200°C, 100 год.) і (б) розміру пор для конденсату $(\text{Ni}-20\%\text{Cr})-\text{Al}_2\text{O}_3$ (1, 4 — вихідні, 2, 5 — відпалені, 1200°C, 25 год., 3, 6 — відпалені 1200°C, 100 год.).²

ТАБЛИЦЯ 1. Залежність властивостей конденсатів, осаджених за температури у 600°C ± 10°C, від вмісту NaCl.³

№ зразка	Склад конденсату, мас. %		Густина, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot 10^{-3}$		Пористість, %		Розмір пор, мкм	Механічні властивості		
	Ti	NaCl	теор.	експ.	загальна	відкрита		σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	100	—	4,5	4,49	—	—	—	430	540	22
2	96,3	3,7	4,41	4,19	5,7	—	—	430	540	22
3	88,2	11,8	4,22	3,87	8,3	—	—	190	210	1,5
4	80,8	19,2	3,57	2,82	21,1	10,8	0,2	148	150	0,5

У таблиці 1 наведено три типи конденсатів з різним відсотковим вмістом NaCl і конденсат чистого титану. Експериментально доведено, що вміст солей у титановій матриці понад 45 мас.% — небажаний, оскільки це значно порушує суцільність матеріалу. Такі конденсати є слабкими конгломератами з практично нульовими значеннями міцності та пластичності.

З одержаних конденсатів готували зразки для дослідження міцності та пластичності у вихідному стані (табл. 1), після витримки у дистильованій воді за температури у 20°C протягом 4 годин (табл. 2), а також після відпалу у вакуумі за температури у 850°C з різною швидкістю нагрівання від 600°C до 850°C (табл. 3). Вибір максимальної температури нагрівання зумовлений тим, що за температури вище 850°C відбувається алотропне перетворення титану з низькотемпературної α - на високотемпературну β -модифікацію, що істотно впливає на фізико-механічні властивості титану [13]. Зберігати високотемпературну модифікацію чистого титану за кімнатної температури не вдається навіть за найшвидшого термооброблення в результаті проходження зворотнього β -перетворення. Крім того, тиск насиченої пари NaCl за температури у 850°C досягає 1 Па, тобто за даної температури забезпечується дуже висока швидкість видалення солі (вибухове випаровування солі), що сприяє спученню титанової матриці. Змінюючи швидкість видалення NaCl, можна регулювати розмір та об'єм пор у конденсаті.

Як видно з таблиці 1, механічні властивості конденсатів у вихідному стані істотно залежать від концентрації солі; з підвищенням останньої характеристики міцності понижуються.

У таблицях 2, 3 наведено фізико-механічні властивості конденсатів після оброблення у воді та після вакуумного відпалу. Механічні властивості конденсату залежать від концентрації солі та з підвищенням концентрації NaCl вони понижуються. Механічні властивості чистого конденсату титану близькі до механічних

ТАБЛИЦЯ 2. Залежність фізико-механічних властивостей конденсату від вмісту NaCl після витримки у дистильованій воді за 20°C протягом чотирьох годин.⁴

№ зразка	Густина, кг/м ³ ·10 ⁻³		Пористість, %		Розмір пор, мкм	Механічні властивості		
	теор.	експ.	загальна	відкрита		σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
2	4,41	4,07	7,8	2,8	0,25–0,30	270	30	2,46
3	4,22	3,62	14,3	5,5	0,26–0,32	190	210	1,5
4	3,57	2,43	32	26	0,3–0,4	148	150	0,5

ТАБЛИЦЯ 3. Залежність властивостей конденсату від вмісту NaCl після вакуумного відпалу ($2 \cdot 10^{-2}$ Па) за 850°C і з різною швидкістю нагріву від 600°C до 850°C .⁵

№ зразка	Густина, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot 10^{-3}$		Пористість, %		Розмір пор, мкм	Механічні властивості		
	теор.	експ.	загальна	відкрита		σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Швидкість зростання температури — 10 град/сек								
2	4,41	3,90	11,6	4,2	0,3–0,35	810	920	6,7
3	4,22	3,41	19,2	9,6	0,40–0,50	740	840	4,8
4	3,57	2,38	33,4	32,8	0,60–0,70	650	690	2,8
Швидкість зростання температури — 20 град/сек								
2	4,41	3,89	11,8	5,3	0,35–0,40	760	870	5,3
3	4,22	3,40	19,5	12,7	0,45–0,70	720	830	4,5
4	3,57	2,38	33,4	33,0	0,45–0,70	630	650	2,4

властивостей титану, одержаного традиційними металургійними методами. Введення хлористого натрію призводить до різкого пониження міцності у конденсатів Ti–NaCl у вихідному стані.

Теоретична густина конденсатів Ti–NaCl у всіх випадках вища за експериментальну, що свідчить про утворення пористості в процесі осадження.

У вихідних конденсатах загальна пористість коливається в діапазоні 5,7–21,1% (табл. 1); після вакуумного відпалу цей діапазон збільшується від 11,6 до 33,4% в результаті злиття дрібних пор (табл. 3).

Подальша витримка зразків у дистильованій воді призводить до пониження міцності через утворення мікропустот під час розчинення солі. Крім того, хемічна аналіза показала, що у зразках не відбувається повного розчинення солей. Ефективність видалення солі підвищується за більш високих її концентрацій у конденсаті, а неповне видалення солі пояснюється її розташуванням у закритих порах конденсату. Спроба розчинення солі в окропі не дала позитивних результатів.

Значні результати одержано після вакуумного відпалу конденсату. Вакуумний відпал значно збільшує міцність. Межа міцності σ_B досягає 650–920 МПа, межа плинності $\sigma_{0,2} = 630$ –810 МПа, а відносне подовження становить 2,4–6,7%. Необхідно відзначити, що одержаний пористий конденсат за механічною міцністю перевершує майже вдвічі литий і конденсований титан і досягає рівня міцності, характерного для складнолегованих титанових стопів [13]. Можливим поясненням такого явища може бути різ-

ка активація процесу дифузії в титановій матриці одночасно з виділенням хлориду Натрію.

Збільшення контактної поверхні у процесі спікання пояснюється дифузійним переміщенням вакансій у зонах контакту Ti–NaCl від місць з більш високою концентрацією до місць з нижчою концентрацією NaCl. Додаткове підвищення міцності може бути зумовлене взаємодією хлориду Натрію з титаном. Проте рентгенівська аналіза відпалених зразків методом енергетичної дисперсії показала відсутність слідів Хлору та Натрію.

3. ВИСНОВКИ

Наведені результати показують можливість одержання конденсованих з парової фази металокерамічних і металевих матеріалів з регульованими механічними властивостями, об'ємом і розміром пор. Встановлено, що об'єм пор і середній розмір пор у конденсатах (Ni–20 мас.% Cr)–Al₂O₃ залежать від температури осадження, концентрації тяжкотопкої фази та часу відпалу одержаних конденсатів. Зміна зазначених технологічних параметрів уможливило одержувати пористі композити з регульованим об'ємом пористості від 0 до 50% і середнім розміром пор від 0 до 8 мкм.

Фізико-механічні властивості композитів Ti–NaCl з наночастинками NaCl, що видаляються, залежать від концентрації фази, яка вводиться, і методу її видалення — розчинення в дистильованій воді або випаровування у вакуумі. Одержаний пористий конденсат за механічною міцністю перевершує майже вдвічі литий і конденсований титан і досягає рівня міцності, характерного для складнолегованих титанових стопів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. M. Manulyk, N. I. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, Y. A. Smashnyuk, and V. G. Grechanyuk, *Proc. of 20th World Congress 'Materials Science and Engineering' (June 24–26, 2019, Vienna, Austria)*, vol. 8, p. 29–30.
2. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 56, Nos. 11–12: 633 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9938-4>
3. N. I. Grechnuyk and E. B. Dabiga, *Problems of Special Electrical Metallurgy*, 6: 56 (1977) (in Russian).
4. N. I. Grechanyuk, *Izuchenie Svoistv Metallokeramicheskikh i Keramicheskikh Pokrytiy, Poluchennykh Metodami Ehlektronno-Luchevogo Ispareniya* [Studying of the Properties of Metal-Ceramic and Ceramic Coatings Obtained by Methods of Electron-Beam Evaporation] (Abstract of a Thesis for Ph.D. Tech. Sci.) (Kyiv: E. O. Paton Electric Welding Institute: 1979) (in Russian).
5. B. E. Paton, B. A. Movchan, N. I. Grechanyuk, and A. V. Demchishin, *Sposob*

- Polucheniya Kompozitsionnykh Pokrytiy* [The Method of Composite Coatings' Obtaining]: Patent 762452 USSR, publ. May 16 (1980) (in Russian).
6. G. Sharlo, *Metody Analiticheskoy Khimii. Kolichestvennyy Analiz Neorganicheskikh Soedineniy* [Methods of Analytical Chemistry. Quantitative Analysis of Inorganic Compounds] (Moscow: Khimiya: 1970) (in Russian).
 7. S. S. Gorelik, A. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskiy i Ehlektronnoopticheskiy Analizy* [X-Ray and Electron-Optical Analyses] (Moscow: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
 8. K. W. Andrews, D. J. Dyson, and S. R. Keown, *Ehlektronogrammy i Ikh Interpretatsiya* [Electron-Diffraction Patterns and Their Interpretation] (Moscow: Mir: 1970) (in Russian).
 9. Yu. V. Naidich, *Kontaktnyye Yavleniya v Metallicheskiykh Rasplavakh* [Contact Phenomena in Metallic Melts] (Kyiv: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).
 10. G. V. Samsonov, *Fiziko-Khimicheskie Svoistva Okislov* [Physicochemical Properties of Oxides] (Moscow: Metallurgy: 1978) (in Russian).
 11. N. I. Grechanyuk, *Novyye Konstruktsionnyye Materialy, Poluchennyye v Vakuume iz Parovoy Fazy dlya Novykh Tekhnicheskikh Detaley* [New Construction Materials Obtained in a Vacuum from the Vapour Phase for New Technical Parts] (Abstract of a Thesis for Dr. Tech. Sci.) (Kyiv: E. O. Paton Electric Welding Institute: 1988) (in Russian).
 12. N. I. Grechanyuk, V. O. Osokin, I. B. Afanasiev, and I. M. Grechanyuk, *Metod Otrymannya Porystykh Materialiv* [The Method of Porous Materials' Obtaining]: Piuk Patent EL. 46855 of Ukraine, BI 2002, N6 NP (in Ukrainian).
 13. N. P. Lyakishev, Yu. L. Pliner, and S. I. Lapko, *Splavy i Stali s Titanom* [Alloys and Steels with Titanium] (Moscow: Metallurgiya: 1985) (in Russian).

¹*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Omeljan Pritsak Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

²*Kyiv National University of Construction and Architecture, 31, Povitroflotsky Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine*

³*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine, 11, Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Scheme of the mechanism of porosity formation in the condensate obtained by the method of evaporation–condensation in vacuum: 1—refractory nanoparticle; 2—shadow areas; 3—steam flow; 4—condensation surface.

² **Fig. 2.** Al₂O₃-concentration-dependent (a) open porosity for Ni–Al₂O₃ condensate (1, 4—initial, 2, 5—annealed, 1200°C, 25 h, 3, 6—annealed 1200°C, 100 h) and (б) pore size for (Ni–20%Cr)–Al₂O₃ condensate (1, 4—initial, 2, 5—annealed, 1200°C, 25 h, 3, 6—annealed 1200°C, 100 h).

³ **TABLE 1.** The dependences of properties of condensates precipitated at a temperature of 600°C ± 10°C on the NaCl content.

⁴ **TABLE 2.** The dependence of the physical and mechanical properties of the condensate on the NaCl content after exposure in distilled water at 20°C for four hours.

⁵ **TABLE 3.** The dependence of the condensate properties on the NaCl content after vacuum annealing (2·10⁻² Pa) at 850°C and different rates of heating from 600°C to 850°C.

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 81.07.Pr, 82.35.Np, 87.85.jj, 87.85.Qr

The Effect of Tapioca on Morphological and Mechanical Properties of Metakaolin–Zirconia Geopolymer for Dental Restorative Nanocomposite

Aninda Kartika Dewi¹, Andrie Harmaji², Rinawati Satrio¹, and Bambang Sunendar³

¹*Department of Dentistry,
Jendral Soedirman University,
Purwokerto, Indonesia*

²*Department of Metallurgical Engineering,
Institut Teknologi Sains Bandung,
Bekasi, Indonesia*

³*Department of Engineering Physics,
Institut Teknologi Bandung,
Bekasi, Indonesia*

Composite is one of the direct dental restoration materials, which is consisted of three main components such as matrix, filler, and coupling agent. Metakaolin and zirconia are potential alternatives as dental restoration materials. This study aims to determine the characteristics of synthesized metakaolin–zirconia geopolymer nanocomposite with the addition of tapioca as a template. The study is a pure experimental laboratory investigation. The sample is fabricated by means of both the synthesis of metakaolin, zirconia, alkali activator, chitosan and the addition of tapioca of 0.4% v/v, 0.8% v/v, and 1.6% v/v. Alkali solution consisting of NaOH and Na₂SiO₃ is used to activate the geopolymerization of metakaolin. Nanocomposite characteristics with variations of the addition of tapioca template are then evaluated for its hardness and microstructure. Synthesis of metakaolin–zirconia geopolymer nanocomposite with the addition of tapioca template is successful, and it has a mean hardness value, which has met the hardness value used for dental composite restoration and has the best attachment to artificial teeth. The best hardness value is of 51.70 VHN achieved by the addition of 1.6% v/v tapioca to geopolymer. The resulting SEM images of all samples show a mean particle size of 100 nm indicating that the size is suitable for dental restoration with the value of 5–100 nm.

Композит є одним з безпосередніх зубних реставраційних матеріалів,

який складається з трьох основних компонентів, таких як матриця, наповнювач і зчипний агент. Метакаолін і двоокис Цирконію є потенційними альтернативами в якості реставраційних матеріалів зубів. Дане дослідження спрямовано на визначення характеристик синтезованого метакаолін-цирконійового геополімерного нанокompозиту з додаванням тапіоки як шаблону. Дослідження є чистим експериментальним лабораторним дослідженням. Зразок виготовляється шляхом синтезу метакаоліну, двоокису Цирконію, лужного активатора, хітозану та додавання 0,4% об./об., 0,8% об./об. та 1,6% об./об. тапіоки. Розчин луґу, що складається з NaOH і Na_2SiO_3 , використовується для активації геополімеризації метакаоліну. Нанокompозитні характеристики з варіаціями додавання шаблону тапіоки потім оцінюються на предмет його твердості та мікроструктури. Синтез метакаолін-цирконійового геополімерного нанокompозиту з додаванням шаблону тапіоки є успішною, а він має середнє значення твердості, що відповідає значенню твердості, яке використовується для реставрації стоматологічного композиту, і має найкращу прихильність до штучних зубів. Найкраще значення твердості — 51,70 VHN, що досягається додаванням 1,6% об./об. тапіоки до геополімеру. Одержані СЕМ-зображення всіх зразків показують середній розмір частинок у 100 нм, що вказує на те, що розмір підходить для реставрації зубів зі значенням 5–100 нм.

Key words: tapioca, metakaolin, zirconia, dental restoration, nanocomposite, hardness.

Ключові слова: тапіока, метакаолін, двоокис Цирконію, зубна реставрація, нанокompозит, твердість.

(Received 18 February, 2022; iv revised form, 13 August, 2022)

1. INTRODUCTION

Dental restoration aims to restore the integrity of the tooth surface, thereby restoring the function of the tooth as an organ of mastication and aesthetics [1]. Some of the filling materials used in dental restorations are composites and glass ionomer cement (GIC) [2]. Composite filling materials are more often used for dental restorations, because their mechanical function is better than of other filling materials; besides that, composites also have good aesthetic value with a colour that resembles teeth [3].

Composite resin consists of several components, namely the resin matrix, filler, and coupling agent. In addition, it has initiators to activate the hardening mechanism such as photoinitiator [4]. Based on their size, it can be classified into composites made of small particle fillers, microfillers, and nanofillers. Composites with nanofiller or nanocomposites have better performance than other materials, because they have a smooth surface structure, high mechani-

cal properties and can be homogeneously dispersed in a polymer matrix [5, 6]. Various modifications of filler materials continue to be developed to obtain nanocomposites with high mechanical properties [7].

Synthesis of geopolymers can be done by using natural resources on Indonesia such as metakaolin and zirconia. Geopolymer is an inorganic polymer material based on aluminosilicate, which is activated by strong alkaline solution. Mechanical properties such as compressive strength, hardness, and modulus of elasticity are of important consideration to use geopolymers for structural application [8]. Aside from its high mechanical properties, it can be used as composite material because of its acid resistance [9].

Based on this description, the authors are interested in synthesizing metakaolin–zirconia geopolymer nanocomposites with addition of tapioca as template. The addition of tapioca template solution used in this study was 0.4% v/v, 0.8% v/v, and 1.6% v/v. The hardness value of nanocomposite with metakaolin–zirconia will be tested after curing time of 7, 14 and 28 days. This is to see, if the curing process shows a significant hardness value for the nanocomposite material. The use of these variation aims to produce the smallest particle size in the synthesized nanocomposite using scanning electron microscope (SEM) for morphological evaluation.

2. EXPERIMENTAL

The kaolin was obtained from Bangka Island, Indonesia. It undergoes calcination at 850°C for 6 hours to produce metakaolin. Zirconia was obtained from sol–gel method from $ZrCl_4$ precursor dissolved in aqua dm and NH_3 solution, which was mixed homogeneously using magnetic stirrer until its pH reach value of 3. It is a white crystalline oxide ceramic material, which can be used as filler for composite resins, because it improves the mechanical properties of composite and can be used for strengthening as dental restorative materials such as crowns, bridge reinforcements, and composite resin fillers [10]. Zirconia has good mechanical properties, has high strength, is fracture resistant, has good biocompatibility, and its opaque nature can resemble tooth colour, adding to its good aesthetic properties [11].

Chitosan 1% solution was made by dissolving 2 mL of acetic acid and 1 g chitosan powder to 98 mL aqua dm with magnetic stirrer. The addition of coupling agents such as chitosan to dental restorative materials serves to increase the bond between the matrix and filler. Chitosan has non-toxic, biocompatible, bioadhesive, and biodegradable properties [12, 13]. Chitosan has an open amine group (NH), which is positively charged; this serves it as a binder for oth-

er materials, which are negative by cloaking or covering the surface of the material. The particle size of the covered material is not getting bigger, and agglomeration or clumping does not occur; so, the particles distributed homogenously are resulting in higher mechanical strength.

Tapioca 0.5% solution was made by mixing 0.5 g of tapioca starch powder to 100 mL aqua dm at 80°C temperature, mixed with magnetic stirrer and cooled to ambient temperature. This material act as a template for nanocomposites for the growth of rod-shaped particles in their morphology. It is composed of glucose monomers, namely, amylose and amylopectin. Amylopectin plays a role in the formation of rods (nanorods), because it has long branched chains that will bind between particles; so, it aims to improve the mechanical properties of nanocomposites [14].

Mix design of this study is presented in Table. Metakaolin, zirconia, and chitosan were weighed as mix design. Tapioca solution of 4, 8, an 16 mL is then added to each mix design homogenously to produce 0.4% v/v, 0.8% v/v, and 1.6% v/v concentration, respectively. The solution was then centrifuged five times and calcined in furnace at 900°C for two hour, resulting in metakaolin–zirconia powder. Next, it is mixed with chitosan and alkali activator solution to produce geopolymer slurry. It was then poured into a cylindrical mould with diameter of 3 mm and height of 6 mm conformed to American Dental Association (ADA) standard. After 24 hours, it was removed from the mould and curing in ambient temperature using plastic wrap. Resulting geopolymer is characterized by XRD.

Mechanical properties of geopolymer are influenced by the curing time: the longer the curing time the harder the material with a standard curing of 28 days [15]. Vickers microhardness experiment was conducted at 7, 14, and 28 days to analyse the effect of curing time to hardness of geopolymer. The instrument used is Vickers microhardness tester with 100 g load. Cylindrical sample was put in object table right below indenter, and the load is applied. Resulting indentation can be seen under microscope and is as rectangular, which has diagonal value (d). The corresponding unit of HV is then the kilogram-force per square millimetre (kgf/mm^2) or HV number:

TABLE. Nanocomposite mix design with different tapioca solution volume.

No.	Code	Metakaolin, g	Zirconia, mL	Tapioca, mL
1	$T-0.4$	4	6	4
2	$T-0.8$	4	6	8
3	$T-1.6$	4	6	16

$$HV = 1.854/d^2 .$$

For the SEM characterization, artificial teeth are immersed in artificial saliva for 24 hour. Geopolymer slurry as above was filled into the cavity of artificial teeth until curing. Because both artificial teeth and geopolymer are not conductive, it was coated with carbon to form conductive layer followed by vacuum treatment. Sample was then transferred into holder and exposed by electrons.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. XRD Analysis

The x-ray diffraction (XRD) analysis was performed to identify the resulting compound of nanocomposites. Figure 1 shows that there are three major compounds appeared, which are quartz (SiO_2 ; JCPDS #421401), albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; JCPDS #030508) from the geopolymerization; zirconia appears in tetragonal phase ($t\text{-ZrO}_2$; JCPDS #170923). Depending on condensation temperature, geopolymer structure can be either crystalline or amorphous. Albite appeared as amorphous form, because geopolymer is synthesized below 90°C , as higher temperature is prone to form crystalline phases [16–19].

3.2. Vickers Microhardness Analysis

Figure 2 represents the hardness values of each of three geopolymer samples with the addition of tapioca template variations of 0.4%

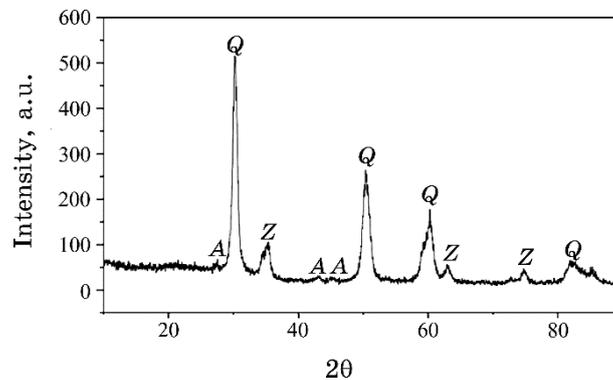


Fig. 1. XRD of geopolymer nanocomposite (note: Q = quartz; A = albite; Z = $t\text{-ZrO}_2$).

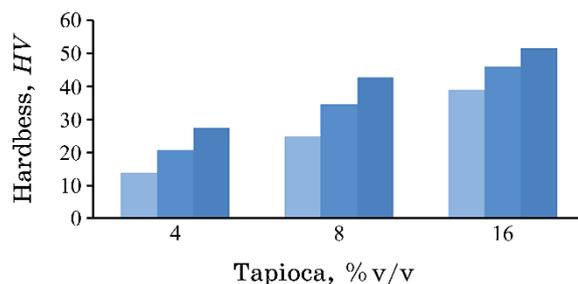


Fig. 2. Vickers microhardness value of geopolymer nanocomposite with tapioca addition.

v/v ($T-0.4$), 0.8% v/v ($T-0.8$), and 1.6% v/v ($T-1.6$) and, followed by curing time, showed different results. Geopolymerization of metakaolin–zirconia nanocomposite was carried out by self-curing. Hardness of these materials depends on the dissolution of Al and Si in alkaline solutions, thus, forming molecules chemically. Alkaline NaOH solution dissociates into Na^+ and OH^- ions in water. The presence of hydroxide ion concentration OH^- in NaOH with an alkaline pH of 14 M can accelerate the reaction through a reagent mechanism with H^+ ions in H_2O (water) molecules; so, the reaction process of dissolving the components in the system becomes faster. Alkali activator solution will increase the stability of the reaction, and the stability of the dimensions of the samples is obtained. Hardness value of resulting geopolymer at 7 and 14 days were lower than at 28 days, because the geopolymerization continues for up to 28 days. Geopolymerization can still continue and gets harder over time [20].

The hardness values of $T-0.4$, $T-0.8$, and $T-1.6$ at 28 days are of 27.50 HV, 42.70 HV, and 51.70 HV, respectively. $T-0.8$ and $T-1.6$ are in the range of hardness of composite restorations for teeth (30–90 VHN) [21]. The value of the composite hardness is increasing due to the good filler distribution, the absence of agglomeration, the ongoing polymerization process, and bonds between the particles. The more interaction between particles increases the mechanical properties of material.

A more homogeneous mixture between the filler and the matrix will result in a high hardness value. Homogeneously dispersed particles will increase polymer absorption on the filler surface; on the other hand, particles, which are not homogeneously dispersed, will cause agglomeration or agglomeration in the matrix [22].

The agglomeration will reduce the surface area; so, it can weaken the interaction between the filler and the matrix and result in a decrease in the physical and mechanical properties of the composite.

In general, tapioca contains amylose as much as 20–27% and 77–80% amylopectin [23]. This shows that, with increasing concentration of tapioca (v/v), it will increase amylose content and amylopectin in the composite mixture. Water-soluble amylose results in an increase in hardness, because amylose will bind to each other with the binding matrix, and amylose will also undergo retrogradation to maintain a structure that can increase hardness. The colour produced in the composite sample has also fulfilled the aesthetic need, which is similar to the colour of the tooth; so, it is hoped that this composite material can be considered as an alternative material for dental restorations that can be applied in the field of dentistry.

3.3. SEM Analysis

Figure 3 shows the SEM results of metakaolin–zirconia powder with the addition of tapioca template of 0.4% v/v, 0.8% v/v, and 1.6% v/v after calcining at 900°C for two hours. Figure 3, *a* shows that the resulting powder was agglomerated, while Figure 3, *b* shows the formation of rod-like structures. Figure 3, *c* shows more rod-like structure (nanorods). Increase in tapioca content results in more templates for rod-like structure; this shows that tapioca can be used as rod-particle growth medium.

Figure 4 shows the SEM results of *T*-0.4, *T*-0.8, and *T*-1.6 with alkali activator in geopolymer nanocomposites. Figure 4, *a* shows the resulting bonds of nanocomposite filling, and artificial teeth is less than perfect with the occurrence of cracks in between that causes the actual attachment surface not visible between the filling material and the tooth. The distribution of the filler formed is uneven, because the resulting powder was still agglomerated and has not been well dispersed. Figure 4, *b* shows the distribution of the filler formed uneven because the resulting powder is still agglomerated that can narrow the contact surface area between the filler and the matrix. Figure 4, *c* shows the best bonding between artificial teeth and nanocomposite filling. The resulting images reveal almost no gaps between the filling material and the teeth. The distribution of the filler formed is quite homogeneously.

Figure 5 shows the SEM images of geopolymer nanocomposites at higher magnification ($\times 20000$) to disclose the particle size of nanocomposites. It shows the differences in distribution and size of the formed particles. Figure 5, *a* has a smooth surface with particles sticking together. Resulting nanoparticles are ranged from 45 to more than 200 nm.

Figure 5, *b* demonstrates the formed small nanoparticles (17–40 nm), which have uneven distribution; it also reveals that there are still larger nanoparticles (127–190 nm). Figure 5, *c* has the best

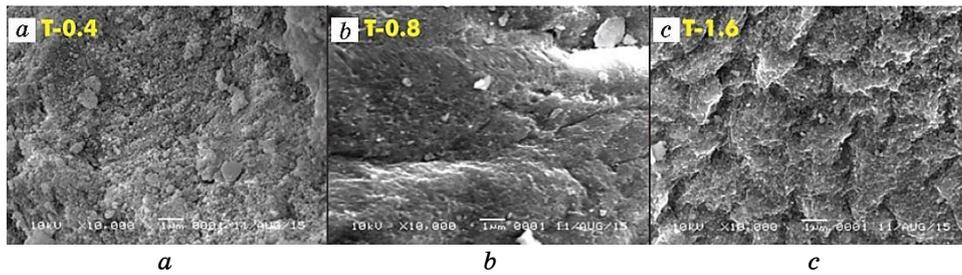


Fig. 3. SEM images: a) *T*-0.4; b) *T*-0.8; c) *T*-1.6. All images are at magnification $\times 10000$.

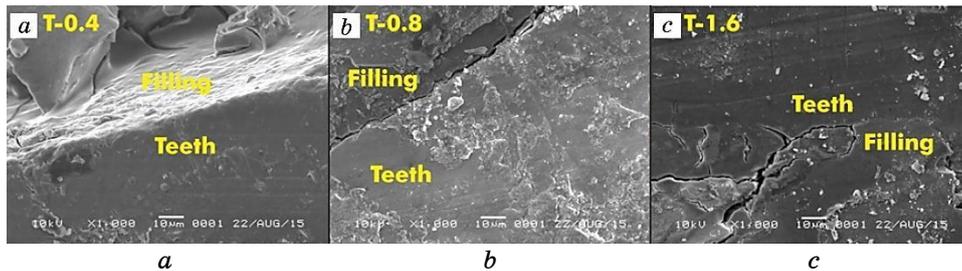


Fig. 4. SEM images of geopolymer nanocomposite: a) *T*-0.4; b) *T*-0.8; c) *T*-1.6. All images are at magnification $\times 1000$.

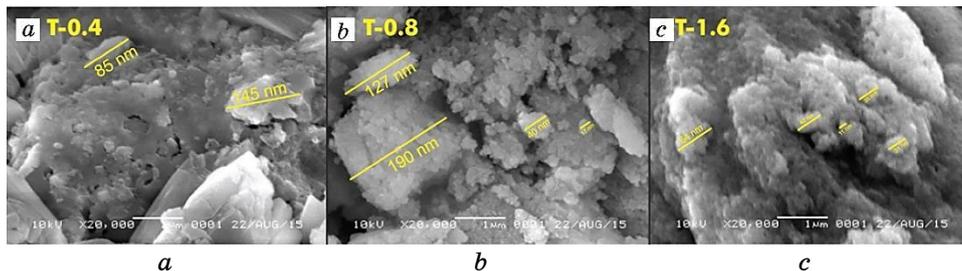


Fig. 5. SEM images of geopolymer nanocomposite: a) *T*-0.4; b) *T*-0.8; c) *T*-1.6. All images are at magnification $\times 20000$.

morphology among others and shows homogenously distributed nanoparticles (11–64 nm). The particle size of nanocomposite geopolymer with tapioca template addition has met the requirements for nanocomposite particle size for dental-restoration material of 5–100 nm [24].

Metakaolin–zirconia geopolymer was synthesized to produce nanoparticle size, where the formed-nanoparticle size was influenced

by the manufacturing process of the synthetic material. Metakaolin and zirconia produce nanoparticle size through a sol-gel process using the bottom up method. Crystal with nanoparticle size is obtained from the construction of chemical atomic structures; so, the nanoparticles will be more easily achieved. The solution is used as a precursor to achieve the desired nanoparticles' size until it goes through the calcination process. Chitosan is also added as a dispersant in the manufacture of sol-gel, which serves to form small nanoparticles' size [25].

Chitosan will coat the surface of the particles before mixing with alkali activator; so, it will prevent contact with other particles, the agglomeration does not occur, and the particles are expected to be homogeneous and well dispersed. Agglomeration is a lump of particles that causes the particles not to be well dispersed and can reduce the mechanical properties of the composite. Fillers have an important role in modifying the properties of nanocomposites, such as increasing hardness and wear resistance [26]. Metakaolin-zirconia powder has nanoparticle size that will expand the surface area, because smaller particle size formed the particles of filler material, which can occupy more area; this explains the improvement of the mechanical properties. Tapioca addition showed a change in each sample with the formation of an irregular form in SEM images. This shows that tapioca is functioning as a growth site or template for particle formation. Tapioca plays a role in binding between particles, which will form a certain pattern, where tapioca can form nanopores, nanospheres, or nanorods [27]. The final stage of making tapioca as a template is through a calcination process, which will degrade or lose the polymer structure.

4. CONCLUSION

The conclusions that can be drawn from the results of this study are as follow.

1. The highest hardness value was of 51.70 VHN achieved by the addition of 1.6% v/v tapioca to geopolymer nanocomposites. Higher the concentration of tapioca used results in increase of hardness value of resulting materials. The hardness value has met the composite restoration hardness criteria range, which is of 30–90 VHN.

2. The best effect of tapioca template on the morphology of synthesized geopolymer nanocomposite with a concentration of 1.6% v/v results in best adhesion between the filling material and the artificial teeth, which was obtained.

3. The results of SEM microstructural characterization of geopolymer nanocomposite with the addition of tapioca template of 0.4% v/v, 0.8% v/v, and 1.6% v/v each have an average particle size of

100 nm. Higher concentration of tapioca results in better distribution and smaller size of nanoparticles.

REFERENCES

1. M. S. Gowd, T. Shankar, R. Ranjan, and A. Singh, *J. Int. Soc. Prev. Community Dent.*, **7**, No. 7: 1 (2017); https://doi.org/10.4103/jispcd.JISPCD_149_17
2. L. Rondrang, *International Journal of Recent Scientific Research*, **11**: 6 (2020); <https://doi.org/10.24327/ijrsr.2020.1106.5434>
3. E. M. AlHamdan, A. Bashiri, F. Alnashmi, S. Al-Saleh, K. Al-shahrani, S. Al-shahrani, A. Alsharani, K. M. Alzahrani, F. K. Alqarawi, F. Vohra, and T. Abduljabbar, *Appl. Sci.*, **11**, No. 21: 10108 (2021); <https://doi.org/10.3390/app112110108>
4. A. Kowalska, J. Sokolowski, and K. Bociong, *Polymers (Basel)*, **13**, No. 3: 470 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13030470>
5. S. Fu, Z. Sun, P. Huang, Y. Li, and N. Hu, *Nano Materials Science*, **1**, No. 1: 2 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>
6. A. D. de Oliveira and C. A. G. Beatrice, *Nanocomposites — Recent Evolutions* (London: IntechOpen: 2018); <https://doi.org/10.5772/intechopen.81329>
7. O. A. Moskalyuk, A. V. Belashov, Y. M. Beltukov, E. M. Ivan'kova, E. N. Popova, I. V. Semenova, V. Y. Yelokhovskiy, and V. E. Yudin, *Polymers*, **12**: 2457 (2020); <https://doi.org/10.3390/polym12112457>
8. A. Mahmood et al., *Polymers*, **13**, No. 13: 2099 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13132099>
9. T. A. Aiken, J. Kwasny, and W. Sha, *Mater. Struct.*, **53**: 115 (2020); <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01549-x>
10. A. F. El-Saadany, S. M. El-Safty, U. M. Abdel Karim, and E. R. S. Kenawy, *Tanta Dent. J.*, **16m**, Iss. 3: 149 (2019); https://doi.org/10.4103/tdj.tdj_22_19
11. J. Grech and E. Antunes, *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, No. 5: 4956 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.043>
12. G. A. Martău et al., *Polymers*, **11**: 1837 (2019); <https://doi.org/10.3390/polym11111837>
13. I. Kozina, H. Krawiec, M. Starowicz, and M. Kawalec, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**: 8301 (2021); <https://doi.org/10.3390/ijms22158301>
14. P. Jha, K. Dharmalingam, T. Nishizu, N. Katsuno, and R. Anandalakshmi, *Starch — Stärke*, **72**, No. 1: 1900121 (2019); <https://doi.org/10.1002/star.201900121>
15. A. Harmaji and B. Sunendar, *Materials Science Forum*, **841**: 157 (2016); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.841.157>
16. T. Bakharev, *Cem. Concr. Res.*, **35**: 1124 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.031>
17. M. Grutzeck, S. Kwan, and M. DiCola, *Cem. Concr. Res.*, **34**: 949 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.003>
18. D. Koloušek, J. Brus, M. Urbanova, J. Andertova, V. Hulinsky, and J. Vorel, *J. Mater. Sci.*, **42**: 9267 (2007); <https://doi.org/10.1007/s10853->

007-1910-5

19. J. Brus, L. Kobera, M. Urbanova, D. Koloušek, and J. Kotek, *J. Phys. Chem. C*, **116**: 14627 (2012); <https://doi.org/10.1021/jp300181q>
20. B. Kallesten et al., *IOP Conf. Ser., Mater. Sci. Eng.*, **700**: 012032 (2019); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/700/1/012032>
21. A. Khosla, *Electrochem. Soc. Interface*, **21**, No. 3: 67 (2012); <https://doi.org/10.1149/2.F04123-4if>
22. S. W. Horstmann, K. M. Lynch, and E. K. Arendt, *Foods*, **6**, No. 4: 29 (2017); <https://doi.org/10.3390/foods6040029>
23. *Applied Dental Materials* (Eds. J. McCabe and A. Walls) (Oxford, UK: Blackwell Pub.: 2008).
24. *Craig's Restorative Dental Materials* (Eds. R. Sakaguchi, J. Ferracane, and J. Powers) (St. Louis, MO: Mosby Elsevier: 2006).
25. S. Budi, B. A. Suliasih, and I. Rahmawati, *Science Asia*, **46**, No. 4: 457 (2020); <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2020.059>
26. S. V. Panin et al., *Materials*, **14**, No. 5: 1113 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14051113>
27. K. C. B. Naidu, N. S. Kumar, P. Banerjee, and B. V. S. Reddy, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **32**: 68 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06541-7>

PACS numbers: 62.23.Pq, 72.80.Tm, 78.67.Sc, 81.05.Je, 81.40.Rs, 84.32.Ff

Study of Zinc Oxide Varistors by Incorporating Alkaline-Earth and Rare-Earth Metal Nanofillers

Parvathy Bhaskar¹, M. G. Veena¹, and B. S. Madhukar²

*¹Department of Electronics and Communication Engineering,
Sri Jayachamarajendra College of Engineering,
JSS Science and Technology University,
JSS Technical Institutions Campus Mysuru,
570006 Karnataka, India*

*²Department of Chemistry,
Sri Jayachamarajendra College of Engineering,
JSS Science and Technology University,
JSS Technical Institutions Campus Mysuru,
570006 Karnataka, India*

This paper investigates recent developments in the field of zinc oxide varistors' development using nanocomposite materials. In addition, the materials under discussion have attracted academic and industrial interests due to their dramatic improvement in characteristics at nanofiller contents. Moreover, the varieties and forms of zinc oxide varistors, as well as the structure and properties of zinc oxide varistors, are discussed in this article. Zinc oxide varistors have traditionally been filled with synthetic or natural inorganic compounds to improve their properties or simply to save cost. In addition, this paper investigates the performance evaluation of zinc oxide varistors by incorporating alkaline-earth and rare-earth metal nanofillers. These applications require multifunctionality in a single material, which is rare in zinc oxide varistors. Zinc oxide varistors incorporating with other materials is a cost-effective technique to create multifunctional materials. The property improvement in nanocomposite systems, where the fillers typically have nanometre-scale dimensions, probably occurs with a tradeoff.

У даній роботі досліджуються останні результати в області розробки варисторів оксиду Цинку з використанням нанокomпозитних матеріалів. Крім того, обговорювані матеріали привернули академічні та промислові інтереси завдяки різкому поліпшенню їхніх характеристик із вмістом нанонаповнювачів. Крім того, різновиди та форми варисторів оксиду Цинку, а також будова та властивості варисторів оксиду Цинку розглянуто в даній статті. Варистори оксиду Цинку традиційно запов-

нуються синтетичними або природними неорганічними сполуками для поліпшення їхніх властивостей або просто для економії витрат. Крім того, в даній роботі досліджується оцінка ефективності варисторів оксиду Цинку шляхом включення лужноземельних і рідкісноземельних металевих нанонаповнювачів. Ці застосування вимагають багатофункціональності в одному матеріалі, що рідко зустрічається у варисторах оксиду Цинку. Варистори оксиду Цинку, що входять до складу з іншими матеріалами, є економічно вигідною технікою для створення багатофункціональних матеріалів. Поліпшення властивостей у нанокompозитних системах, де наповнювачі зазвичай мають розміри в нанометровому масштабі, ймовірно, відбувається з компромісним розв'язанням.

Key words: alkaline-earth metal, rare-earth metal, nanofillers, zinc oxide varistors.

Ключові слова: лужноземельний метал, рідкісноземельний метал, нанонаповнювачі, варистори оксиду Цинку.

(Received 10 May, 2022)

1. INTRODUCTION

Metal oxide varistors are ceramic semiconductor devices based on ZnO, which have highly nonlinear current–voltage characteristics akin to back-to-back Zener diodes. These varistors' devices have been the dominant method of shielding electronic, electrical, and power distribution and transmission circuits from the damaging voltage levels caused by lightning impulses or switching surges over the last 30 years [1]. The varistors are made via a ceramic sintering method, which results in a structure that is mostly made up of conductive ZnO grains surrounded by thin electrically insulating barriers.

As a semiconductor ceramic resistor with nonlinear volt-ampere characteristics, ZnO varistor has several advantages, including low raw material costs, a simple manufacturing process, adjustable potential gradients, a high nonlinear coefficient, low leakage current, and excellent energy absorption [2]. Many research efforts have been devoted to the application of ZnO varistor in high/low voltage power systems and semiconductor industries due to its unique functionality. The instantaneous overvoltage in the circuit is limited by the ZnO varistor to a range that the equipment or system can withstand, potentially protecting the system from surge impact and damage [3]. Considering the current application and manufacturing method of zinc oxide varistor, this new kind of varistor is separated into two categories: high-voltage varistor and high-energy type pressure, both of which are irreplaceable in terms of formulation and performance.

To improve its electrical properties, the ZnO varistor is commonly doped with a tiny amount of metal oxides as additions [4]. The microstructure and phase composition of the material, as well as the distribution of dopants, all play a significant role in its overall performance. The considerable variance in particle sizes of these dopants, on the other hand, may reduce the varistors' microstructure uniformity. As a result, increasing the homogeneity of mixed oxides is a significant component in improving the overall performance of ZnO varistors. The significant nonlinearity of the current-voltage characteristics of ZnO varistors is their distinguishing feature. The microstructure, composition, additive distribution, and homogeneity of ZnO varistors determine their electrical properties.

Doped ZnO grains, intergranular, and spinel phases are three the major phases seen in varistors [5]. If the varistor is made the traditional way, these phases are generated during the reactive sintering of ZnO powder with a small number of additives like Bi, Sb, Co, Mn, Cr, Al, Ni, and other oxides. The spinel phase may dissolve almost all other elements in the system [6]. Its basic formula in ZnO varistors is $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ [7]. Its exact formula is determined by the composition of the initial varistor mixture and the sintering circumstances. Although many different features of ZnO varistors have been studied (microstructural, chemical, electrical), there are just a few studies that deal with the spinel phase, its composition, and its influence on varistor characteristics. Spinel is thought to operate as a ZnO grain development inhibitor and, as a result, influences the breakdown voltage, which is dependent on ZnO grain size [8]. Catalysts, phosphors, and polishing compounds are all made from rare earths. These are employed in air pollution control, electronic device lighted screens and optical-quality glass polishing. Demand for all of these items is expected to increase. Other compounds can be used in place of rare-earth elements in their most essential applications, but they are usually less effective and more expensive.

According to previous research, adding fine-particle raw materials to the varistors might considerably improve their microstructure and electrical performance [9]. During the sintering process, all types of additive materials should be refined in advance to provide a homogeneous reaction between the additives and the main material-ZnO with an average particle size of roughly 500 nm. At the moment, chemical and mechanical milling processes are used to make the ZnO varistors' precursor powder. Apart from military applications, beryllium is employed as a dopant in semiconductors, an electrical insulator, and a heat conductor. Magnesium is used in pyrotechnics, signalling, flares, in the aviation sector, to prevent iron pipes from corroding. Chemical approaches that can increase addi-

tive distribution homogeneity include the gas phase method, sol-gel method [10], co-precipitation method [11], a wet chemical method [12], and microemulsion method [13]. Chemical approaches, on the other hand, are challenging to apply in the large-scale industry due to their high cost and the fact that dopants are prone to separate precipitation and segregation in complicated multi-component systems. In the following chapter, we discussed 5 different topics related to zinc oxide varistors by incorporating alkaline-earth and rare-earth metal nanofillers.

2. LITERATURE SURVEY

Various approaches in zinc oxide varistors by incorporating alkaline-earth and rare-earth metal nanofillers are discussed in the following sections. In addition, the advantages and disadvantages of zinc oxide varistors are described in the succeeding section.

2.1. Review on Micro- and Nanovaristors

Liu *et al.* [14]. The chemical vapour deposition method was used to produce nano-ZnO in this experiment. Then, to generate a suspension, ZnO nanoparticles were combined with deionized water. In which, impurities were removed by heat treatment and then a different amount of water was added to obtain a nano-ZnO electrode under the action of a micromechanical stirrer. The nano-ZnO electrode conductive process and electrochemical properties were investigated and analysed. The results show that after adding nano-ZnO, the varistor pressure ratio increases significantly.

Xin Ren *et al.* [15]. This paper demonstrated a quick refining approach using ball milling and sand milling that significantly increased milling efficiency, suspension dispersion, and ZnO varistors' electrical properties. The effects of the refining methods on the size of the doping additive oxides, the microstructure, and the overall electrical properties, especially the ZnO varistors' degradation behaviours, were investigated.

Rohini *et al.* [16]. Varistor samples are prepared using a sequential process that includes ball milling, calcination (700°C), compression (340 kg/cm²), moulding, and sintering (1150°C) in this paper. The prepared samples are then characterized with a scanning electron microscope (SEM) and experimentation is conducted to determine various parameters such as non-linearity, permittivity, dielectric loss, and thermal conductivity. Sample 3 and 4 had better surge arrester characteristics since SrO was used as a primary additive component instead of bismuth oxide.

Miranda-López *et al.* [17]. A comparison of the incorporation of Co_3O_4 micro- and nanoparticles as a densifying dopant in a SnO_2 based varistor process is carried performed. With $x = 0, 0.5, 1.0, 2.0,$ and 4.0 mol. percent, the ceramic composition was $(99.9 - x)$ percent SnO_{2-x} , percent $\text{Co}_3\text{O}_{4-0.05}$, percent $\text{Cr}_2\text{O}_{3-0.05}$, percent Nb_2O_5 . Co_3O_4 was employed in two particle sizes (5 m and 50 nm). The inclusion of 0.5 mol.% Co_3O_4 nanoparticles resulted in a grain size increase of 7.9 m in sintered samples, which is the greatest value among all variations. Further research will be conducted to confirm this assumption and to improve the non-linear behaviour.

Aljaafari *et al.* [18]. The effect of nanocrystal fraction in bulk-ZnO varistors was analysed in this paper. X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy have been used to investigate the structure of ZnO nanocrystals (FE-SEM). The nanocrystals were indexed with the hexagonal wurtzite structure of ZnO nanostructures, according to XRD investigations. The average crystallite size determined by XRD analysis was 135–273 nm, which was eight times smaller than the nanoparticles shown in FE-SEM micrographs (1151–2214 nm). The number of nanocrystals applied to the ZnO varistor was increased from 0% to 100%.

Bao-hui Chen *et al.* [19]. X-ray diffraction, infrared, x-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, an electric field-current density, capacitance-voltage, mechanical, and thermal expansion measurements were used to investigate the effect of raw particle size and the annealing process on the compositions, microstructure, mechanical, thermal, and electrical properties of ZnO varistors in this paper. In addition, the mechanism of ZnO grain development during the annealing process was thoroughly explored. The produced ZnO-based varistors had outstanding mechanical, thermal, and electrical properties when the raw particle size was 90 nm and sintering was performed at 1100°C for 2 hours.

Yan *et al.* [20]. The effects of different additive sizes on the dispersion of mixed suspensions, microstructures, and general electrical properties of ZnO varistors were examined. To determine the effect of the additive sizes on the dispersion of the metal oxide particles, the particle size distribution, viscosity, and zeta potential of the suspension were measured. The influence of the additive sizes on the performance of the ZnO varistors was estimated using the potential gradient, leakage current, nonlinear coefficient, voltage ratio, and aging coefficient.

Kaufmann *et al.* [21]. This is the first detailed research of the electrical characteristics of electrode grain junctions in Pr-based ZnO varistor ceramics with Pd electrodes, namely, the I - V characteristics. On the microstructural scale, these connections were studied using a micro 4-point probe system. The Schottky barrier height

was found to be 0.47 ± 0.03 eV on average. A model based on an interfacial layer could describe the reverse current across the junctions. Furthermore, using electron backscatter diffraction and analysing etching patterns, the crystal orientations and polarities of grains about the electrode layers were determined, as well as a probable influence on the barrier height.

Wang *et al.* [22]. By using Ga_2O_3 doping and raw ZnO nanoparticles, ZnO-based varistors with a minimal concentration of Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_2O_3 , SiO_2 , and MnO_2 were created with high voltage gradient, outstanding mechanical and thermal performances. XRD, XPS, SEM, E - J , C - V , mechanical, and thermal expansion measurements were used to evaluate the varistors' compositions and microstructure, as well as their electrical, mechanical, and thermal properties. The effects of Ga_2O_3 addition on the electrical and mechanical properties of the varistors were also thoroughly discussed. The results showed that the added Ga_2O_3 initially occupied the lattice position of the ZnO crystal by forming a substitutional solid solution (donor doping), then occupied the void position by forming an interstitial solid solution (acceptor doping), with the residual Ga_2O_3 remaining in the grain boundary and representing as inversion boundaries.

Shaifudin *et al.* [23]. The impact of Pr_6O_{11} and Co_3O_4 on the electrical characteristics of ZnO-BaTiO₃ varistor ceramics was explored in this paper. The nonlinear coefficient, varistor voltage, and leakage current characteristics are all influenced by Pr_6O_{11} doping. A commercial varistor is often formed by blending ZnO powder with a variety of varistor-forming oxides, such as Bi_2O_3 , transition metal oxide (V_2O_5), rare-earth oxide (Pr_6O_{11}), and alkaline-earth oxide (AEO).

Ref.	Technic used	Features	Challenges
[14]	The chemical vapour deposition method	For LD conductivity detection, the electrode of nano-ZnO varistor valve sheets maintains good stability.	It is not suitable for large scale production
[15]	The fast combinatorial method is a combination of both ball milling and sand milling	It significantly enhanced production efficiency and overall electrical performance, suggesting it has a lot of potential for achieving significant and low-cost industrial production of ZnO varistors.	Horizontal sanding has high production efficiency; however, the uniformity of additive particle size is still inadequate, because it is difficult to grind raw materials with sanding if their initial particle size is too large.

[16]	Energy dispersive spectroscopy method	The increase in capacitance and resistivity for Sample 4 at higher temperatures is due to a larger interfacial layer. Due to the overall increased quantity of ZnO grains between the electrodes, the threshold voltage for Sample 4 also has improved.	Internal and external transient overvoltage is effective in large voltage networks, causing damage to exposed terminal equipment.
[17]	X-ray diffraction technique and Scanning electron microscopy	The densification repeatability attribute was improved using nanoparticles.	As this creation of potential barriers is required to permit non-linear characteristics in ceramic materials, acquiring a dense material becomes important.
[18]	Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)	As a logical consequence, nanosize crystals at ZnO ceramic grain boundaries can fully deform the potential barriers of ZnO.	Due to the general potential barriers created at the inter-grain interfaces, ZnO polycrystalline nanostructures exhibit nonlinear $I-V$ characteristics.
[19]	X-ray diffraction method	The obtained ZnO-based varistors had excellent mechanical, thermal, and electrical properties when the raw particle size was 90 nm and sintering occurred at 1100°C for 2 hours.	Varistors constructed of ZnO are semiconductor ceramic devices with resistance that varies with applied voltage and have outstanding electrical qualities such as voltage gradient, high non-linear coefficient, high energy-absorption capability, and low leakage current.
[20]	Effects of sizes of additive particles on suspensions	The potential gradient and nonlinear coefficient increased while decreasing, whereas leakage current, voltage ratio, and aging	The cost is high, purity is difficult to ensure, and the preparation process is more difficult.

		coefficient had a distinct pattern.	
[21]	A comprehensive study of the electrical behaviour of electrode grain junctions in Pr-based ZnO varistor ceramics with Pd electrodes, specifically the $I-V$ characteristics	The $I-V$ characteristic can only be determined accurately using the 4-point probe approach.	They have a relatively high electrical resistance below a critical voltage threshold.
[22]	The impact of introducing Ga_2O_3 on the varistors' electrical and mechanical properties	Increased IB concentration induced abnormal development of ZnO grains, resulting in a plate-like grain that improved mechanical and thermal performance.	Lower voltage gradient
[23]	The impact of Pr_6O_{11} and Co_3O_4 on the electrical characteristics of ZnO-BaTiO ₃ varistor	Co_3O_4 had a lower leakage current density and varistor breakdown voltage than Pr_6O_{11} .	To these characteristics, a varistor is capable of promptly sensing and absorbing surge energies, preventing damage to electronic circuits and electric power systems.

Various studies are performed in these micro- and nanovaristors, in which comparison of the incorporation of Co_3O_4 micro- and nanoparticles as a densifying dopant in a SnO_2 -based varistor process is carried out. Moreover, further research will be carried to improve the non-linear behaviour in this research.

2.2. Review on Synthesis Methods for ZnO Nanoparticles with Fillers

Fiedot-Toboła *et al.* [24]. Extrusion and injection moulding were used to create a series of nanocomposites comprised of high-density polyethylene (HDPE) with 10% zinc oxide nanoparticles (ZnO NPS). The nanoparticles were made in a green method, with pectin-based banana peel extract serving as a stabilizer and dispersion agent. The fillers were evenly distributed throughout the matrix, and the composites had better functional features such as higher thermal stability and mechanical properties. The inclusion of the pectin-organophilic filler influenced the crystallization of HDPE significantly.

Batra *et al.* [25]. Present the chemical co-precipitation synthesis

of pure and Ba-doped ZnO nanoparticles to investigate the viability of Ba-doped ZnO nanoparticles as piezoelectric fillers in composite piezoelectric nanogenerators. The impact of Ba-doping on ZnO structural, ferroelectric, and piezoelectric properties has been thoroughly explored. Powder XRD structural analysis demonstrates that both pure and Ba-doped ZnO nanoparticles form a single hexagonal wurtzite phase. From field emission scanning electron microscopy, a hexagonal rod-like shape was detected in both samples.

Din *et al.* [26]. Semolina, which was used as biomass in this study, served as the polymer matrix, into which ZnO nanoparticles were inserted. To minimize any potentially harmful side effects, ZnO nanoparticles were biogenically produced using *Syzygium cumini* extract. The development of hydrogen bonds between the starch polymer matrix and nanoparticles was demonstrated by FTIR analysis of ZnO enhanced Semolina plastic blends. A moisture content test was conducted, which revealed a drop in moisture content with an increase in ZnO NPs concentration, with 9.7% serving as the lowest value by a 10% ZnO blend.

Sevcik *et al.* [27]. The focus of the research is on the power efficiency and brightness of polymer light-emitting diodes (PLEDs) made from a polymer matrix and nanoparticulate filler. Microwave-assisted polyol technique was used to make nanofillers, aluminium-doped ZnO nanoparticles, which were studied using XRD, SEM, and TEM. Colloids of nanoparticles were produced and blended with the dissolved polymer. UV-Vis absorption, photoluminescence, energy-resolved electrochemical impedance spectroscopy (ER-EIS), and $I-V$ and luminance measurements were used to examine the optoelectronic and electric properties of nanocomposite materials, as well as the performance of PLED devices.

Alsayed *et al.* [28]. The microstructural, thermal, and mechanical properties of HDPE-based composites made utilizing the compression moulding technique are investigated in this work. HDPE was mixed with microsize zinc oxide (bulk ZnO) or zinc oxide nanoparticles (nano-ZnO) as fillers at 0, 10, 20, 30, and 40% wt.%. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transforms infrared spectrophotometer (FTIR), and thermal gravimetric analysis was used to determine the structural, morphological, and thermal properties of the composites (TGA). At low weight percentages, the results demonstrated good dispersion and interaction mechanisms between HDPE and the fillers.

Dhatarwal *et al.* [29]. Polymer nanodielectrics (PNDs) are polymer nanocomposites (PNCs) with tailorable dielectric and optical properties for application in constructing flexible and stretchable-type advanced organ electronic devices. This paper examines the structural, dielectric, and optical properties of multiphase

PEO/PMMA/ZnO nanocomposites made up of poly(ethylene oxide) (PEO) blended with poly(methyl methacrylate) (PMMA) in equal proportions as a host matrix and zinc oxide (ZnO) nanoparticles in various concentrations (1–5 wt.%) as filler.

Alsulami *et al.* [30]. For the production of new multifunctional MWCNTs/NiFe₂O₄/ZnO (MNFZ) hybrid nanostructures, hydrothermal and co-precipitation procedures were applied. The MNFZ hybrid nanostructure development was confirmed using x-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) investigation. The MNFZ nanoparticle-doped poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(ethylene oxide) (PEO) were then prepared using the casting procedure with varied concentrations of MNFZ NPS as nanofiller. XRD measurements reveal that all polymer blend and nanocomposite films are semi-crystalline, with a decreasing degree of semi-crystallinity with the dopant.

Anand *et al.* [31]. A solution combustion approach was used to make zinc oxide nanoparticles. X-ray diffraction was used to determine the average particle size. A latex blending approach was used to create natural rubber and ZnO nanoparticle composites. The crosslinking agent pentane-1,5-diylidenediamine was used to cure the matrix phase. The effects of crosslinking and nanoparticle inclusion on the tensile and solvent transport properties of natural rubber were thoroughly investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray analysis were used to investigate the nature of the nanoparticles' dispersion (EDX).

Praseptianga *et al.* [32]. The chemical surface of nanoparticles is particularly sensitive to Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The functional groups in the substance were identified using FTIR spectra. The FTIR technique is effective for monitoring functional groups in a mixed suspension, as evidenced by a simple comparison of standard spectra and samples. FTIR spectroscopy with wavenumbers of 500–4000 cm⁻¹ was used to examine the chemical interaction of silicon dioxide (SiO₂) and zinc oxide (ZnO) nanoparticles with SDS surfactant and water in this work. The nanoparticle suspension material and SiO₂-ZnO nanoparticle suspension with varied ratios (1:1, 1:2, and 1:3 percent w/w c) were FTIR analysed.

Ref.	Technic used	Features	Challenges
[24]	Nanocomposites of high-density polyethylene	The thermal properties of the materials were a maximum contribution to the use of inorganic filler.	There is a constant need to improve the mechanical and thermal properties of HDPE, such as low-density polyethylene and polypropylene.

[25]	X-ray diffraction	Due to the improved piezoelectric charge coefficient (41.28 p.m./V), the synthesized Ba–ZnO nanoparticles were used to fabricate piezoelectric nanogenerators, and the nanofiller concentration was optimized for best output.	Mechanical energy is the most abundant of these sustainable sources.
[26]	FTIR analysis of ZnO	Water-resistant, fully biodegradable.	When compared to commodity plastic films, these biopolymer-based packaging solutions have some drawbacks, such as poor barrier or mechanical qualities and high production costs.
[27]	Energy-resolved electrochemical impedance spectroscopy	The PLED devices were produced in a simple method with easy control of processing parameters using MEH-PPV and F8BT polymers.	Organic and polymer materials, in general, are delicate and fragile and can degrade when exposed to moisture and oxygen in the air.
[28]	High-density polyethylene	Due to its outstanding characteristics, lightness, and low manufacturing cost, high-density polyethylene (HDPE) is a commonly utilized polymer.	However, due to its limited thermal stability and mechanical and structural failure, its use is limited.
[29]	PEO/PMMA/ZnO nanocomposites comprising poly(ethylene oxide) (PEO) blended with poly(methyl methacrylate) (PMMA) in equal composition as a host matrix and zinc oxide (ZnO)	The amount of blended PEO greatly plasticizes the PMMA and so reduces its brittleness, whereas the amount of PMMA in the blend largely improves the thermal and mechanical stabilities of the PEO.	To these characteristics, a varistor is capable of promptly sensing and absorbing surge energies, preventing damage to electronic circuits and electric power systems.
[30]	Hydrothermal and coprecipitation method	The doping method improves the magnetic, electrical, and dielectric properties of the	When a modest amount of fillers was added to the polymer matrix, the charac-

		PVA/PEO.	teristics of the matrix altered substantially. The chemical cause of this alteration is still being investigated.
[31]	Thermogravimetry differential thermal analysis	At 600°C, the precursor was calcined and pyrolysed to produce a light-gray TiO ₂ /Sb-SnO ₂ composite with good crystallinity.	During the pyrolysis process, waste gases will need to be collected and handled.
[32]	Solution combustion method	The highest ultimate tensile strength and EAB were found in cured NR with 0.02 percent ZnO.	Uncured NR, on either side, is unsuitable for industrial usage because it is sticky, deforms quickly when heated, becomes brittle when cooled, and has poor electrical conductivity.
[33]	Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	Due to the use of SDS as a surfactant in aqueous media, formulations containing SiO ₂ -ZnO NPs promote new functional groups known as SiOH bonds.	The water vapour barrier and mechanical properties of the films generated by these polymers are poor.

A latex blending approach was used to create natural rubber and ZnO nanoparticle composites, which, uncured NR, on either side, is unsuitable for industrial usage because it is sticky, deforms quickly when heated, becomes brittle when cooled, and has poor electrical conductivity.

2.3. Review of Different Additives That Is a Composition

Hakeem *et al.* [34]. Metal oxides (MOs) in the nanosize range were used as additions in the oxynitride network to create a variety of sialon ceramics compositions. The present work included nanosize precursors such as Si₃N₄, SiO₂, AlN, Al₂O₃, and MO (MO = MgO, CaO, SrO, BaO, Y₂O₃, La₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃, Er₂O₃, and Yb₂O₃). At a relatively low temperature of 1500°C, probe sonication and spark plasma sintering procedures were employed to mix the powder precursors and then synthesize sialon ceramics.

Zhang *et al.* [35]. Direct chemical extraction by acid, on the other

hand, was able to achieve reasonable recovery rates, and the addition of leaching additives, alkaline pretreatment, and/or heat pretreatment significantly improved the process performance. These techniques, combined with appropriate solution purification technologies, have been successfully applied at two major pilot plants to generate continuously high-grade mixed rare-earth products (as high as +95 percent) from coal-based resources, according to the studies discussed in this article. This paper provides a thorough examination of the recovery methods, testing results, and separation mechanisms used in REE extraction from coal-related materials.

Pan *et al.* [36]. The majority of rare-earth elements (REEs) in coal fly ash (CFA) are associated with the aluminosilicate glassy phase, which makes them difficult to dissolve in acid. For the recovery of REEs from CFA, a sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching technique was established in this work. The impact of various roasting additives on the conversion of CFA phases into water or acid soluble phases was initially investigated. A thermodynamic analysis was used to choose the reaction parameters for chemical roasting. The chosen reaction conditions were then tested in the lab.

Honaker *et al.* [37]. The majority of rare-earth elements (REEs) present in coal preparation plant feed are transferred to coarse trash streams for permanent storage in confined piles. Based on laboratory test data, an integrated flowsheet combining physical separation, pyrite biooxidation, heap leaching, selective precipitation, and solvent extraction procedures was created in this work. The test data came from (1) the characterization of several natural leachates and solid samples taken from various preparation plants that process coal from a variety of coal seams, and (2) the results of laboratory acid leaching and selective precipitation tests.

Prudêncio *et al.* [38]. The attenuation mechanisms in a passive system for acid mine drainage treatment were assessed using rare-earth elements (REE) (Jales, Portugal). After summer and winter, hydrochemical parameters and REE contents in water, soils, and sediments were measured along with the treatment system. After summer, there is a reduction in REE content in the water due to interaction with limestone; in wetlands, soil particles release considerable amounts of REE into the water. Because REE contents drop along with the system during winter, higher water dynamics support AMD treatment effectiveness and performance.

Zhang *et al.* [39]. Acid mine leachate (AML) might be a major source of rare-earth and other essential elements required for innovative electronics and sustainable energy technologies. A thorough investigation was conducted on natural leachate collected from a coal preparation plant that handled bituminous coal with high py-

rite levels. 1.96 ppm total REEs, 2.52 ppm Zn, 2.15 ppm Ni, 1.22 ppm Cu, 0.77 ppm Co, and 25 ppm Mn were found in the leachate. A preconcentrate comprising 0.82 percent total REEs, 1.08 percent Zn, 0.91 percent Ni, 0.50 percent Cu, 0.34 percent Co, and 7.1 percent Mn was produced by sequential precipitation with easy pH control. Redissolution of the preconcentrate in a 10M HNO₃ solving was used to treat it further.

Ziemkiewicz *et al.* [40]. Traditionally, the rare-earth element (REE) sector has attempted to develop ore deposits where geologic processes have formed mineralized zones with commercially appealing REE concentrations. These types of deposits are extremely rare, especially in the United States. Given the importance of these minerals and the necessity for a long-term domestic supply, the current study aims to use additional autogenous methods to produce concentrated REE resources. Acid mine drainage is one example of such a process (AMD). AMD is highly frequent in many coal-mining locations, and it is caused by pyrite exposure and oxidation.

Vass *et al.* [41]. Rare-earth elements (REEs) are used in many modern businesses to make goods that are critical in both civil and defence purposes. REE grades in acid mine drainage (AMD) and associated by-product precipitates from AMD treatment (AMDp) justify research as a feedstock for REE production, according to a previous study [1]. The current study expands on previous efforts by conducting a comprehensive survey of 141 AMD treatment centres in Northern and Central Appalachia. 185 raw AMD and 623 AMDp outdoor samples were collected and evaluated for REE and main metal concentrations in this investigation. The results demonstrate that REEs occur in AMD and AMDp at an average of 282 g/L and 724 g/tonne, respectively.

Claude *et al.* [42]. The effect of alkali, alkaline-earth or rare-earth dopant (*i.e.*, Ca, K, Mg, or Ce) addition in a 10 wt.% Ni/-Al₂O₃ catalyst on the material physicochemical parameters and catalytic activity was investigated in this study. In an aqueous solution, twelve doped Ni/-Al₂O₃ catalysts were produced using the sol-gel method. As a control, a Ni/-Al₂O₃ catalyst with no dopant was also produced. Due to limited interactions with the support, adding 1.5 wt.% alkali (*i.e.*, Ca, K, or Mg) did not affect the acido-basicity properties of the catalysts.

Rong *et al.* [43]. Rare-earth elements and their compounds can be employed as catalysts or promoters for the pyrolysis of organic matter, including coal; however, there have been few studies on the role of rare-earth materials in coal pyrolysis. Using gas chromatography, this study investigates the effects of cerium oxide (CeO₂) and lanthanum oxide (La₂O₃) on the generation of gaseous products from low-rank coal pyrolysis (GC). The mechanisms of two types of rare-

earth oxides (REOs) that are involved in coal pyrolysis are also briefly reviewed.

Ref.	Technic used	Features	Challenges
[34]	X-ray diffractometry and field emission scanning electron microscopy	LEDs, cutting tools, seal rings, wear pads, airplane brakes, and bearing component components can all benefit from the diverse thermomechanical capabilities of RE and AE-doped sialon ceramics.	Low toughness and brittleness are significant drawbacks.
[35]	Recovery of rare-earth elements from coal-related materials	Can be used as a pre-concentration step to generate a better feed for downstream recovery.	Low recovery; ultrafine grinding is required if a significant enrichment ratio is to be achieved.
[36]	Direct acid leaching	When compared to physical beneficiation, provide a higher recovery.	The effectiveness of leaching is determined by the type of the examined samples; acid consumption is typically high.
[37]	Pre-leach calcination followed by acid leaching	Higher REE recovery; rapid leaching kinetics; mild leaching conditions; minimal chemical use	Contaminant ion recovery, such as Al^{3+} , is also improved.
[38]	Beneficiation through physical means	Can be used as a pre-concentration step to produce a higher-quality feed for downstream recovery.	Low recovery; ultrafine grinding is required if a significant enrichment ratio is to be obtained.
[39]	Acid Leaching	Higher REE recovery; rapid leaching kinetics; mild leaching conditions; little chemical use.	Contaminant ion recovery, such as Al^{3+} , has also improved.
[40]	Leaching after alkaline/hydrothermal treatment	Rapid leaching kinetics; high recovery.	Low selectivity and a lot of impurities are extracted along with REEs due to high alkali consumption.
[41]	Beneficiation physically	It can be used as a pre-concentration step to produce a higher-grade feed for downstream	No significant enrichment could be provided.

		recovery.	
[42]	Sol-gel method	Low recovery; expensive chemicals; difficult leaching conditions.	On the other hand, the sample doped with K+Ca displayed interesting toluene and methane conversions, which were linked to a minimal quantity of carbon deposit that was solely amorphous.
[43]	Gas chromatography	Rapid leaching kinetics; high recovery.	Low selectivity and a lot of impurities are extracted along with REEs due to high alkali consumption.

This research paper provides a thorough examination of the recovery methods, testing results, and separation mechanisms used in REE extraction from coal-related materials. In which, low toughness and brittleness are significant drawbacks.

2.4. Characterization of Alkaline-Earth and Rare-Earth Metals

Hakeem *et al.* [44]. The present work included nanosize precursors such as Si_3N_4 , SiO_2 , AlN , Al_2O_3 , and MO ($\text{MO} = \text{MgO}$, CaO , SrO , BaO , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , and Yb_2O_3). The influence of the MOs on the microstructure and resultant densification, hardness, fracture toughness, thermal expansion, and thermal conductivity were studied using x-ray diffractometry and field emission scanning electron microscopy on the synthesized samples. The sialon samples synthesized with the specified MOs all had similar relative densities, ranging from 96 to 99 percent, and Vickers hardness ($HV 10$) values, ranging from 15 to 20.8 GPa, depending on the kind of MO.

Pothuganti *et al.* [45]. Melt quenching was used to make glasses having the composition $20\text{BaO}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{NiO}$ with $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$, and 1 mol. percent. The amorphous nature of the produced samples was confirmed by x-ray diffraction (XRD) tests. Optical basicity (theoretical), metallization criterion, density, molar volume, molar refraction, electronegativity, polaron radius, and oxygen packing density (OPD) were all estimated. Because of the lower metallization criteria, the produced glass samples can be employed as amorphous semiconductors in electronic and memory switching devices.

Wu *et al.* [46]. A mild hydrothermal technique was used to make

a novel alkali metal–rare-earth metal sulphate with the composition $\text{NaY}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$. Unit cell characteristics are $a = 6.8191(3)$, $b = 6.8191(3)$, $c = 12.7035(11)$, and $Z = 1$. It crystallizes in the non-centrosymmetric trigonal space group $P3121$ (No. 152) with $a = 6.8191(3)$, $b = 6.8191(3)$, $c = 12.7035(11)$ and $Z = 1$. It has isolated $[\text{SO}_4]$ groups in its structure, which extends to a three-dimensional (3D) framework linked by $[\text{YO}_9]$ and $[\text{NaO}_8]$ polyhedra. SHG experiments reveal that $\text{NaY}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ is phase matching, with an SHG response approximately 0.6 times that of KH_2PO_4 (KDP).

Zhang *et al.* [47]. The rare-earth element (REE) leachability and mineralogy of three segments of a core sample obtained from the Guxu coalfield (Sichuan Province, China) were investigated. The roof and floor strata contained as much as 2.087 ppm of total REEs, a figure substantially greater than other coal-based materials described in the literature, according to the elemental analysis of the three samples. Within 5 minutes of contact time with 1M mineral acid, 47 percent to 65 percent of the light REEs (LREEs) were leached from the floor samples, and continued contact, up to 120 minutes, boosted the LREE recovery to as high as 75 percent.

Akram *et al.* [48]. Using alternating current electrophoretic deposition, a hybrid coating was created on ZK60 magnesium (Mg) alloy (AC-EPD). Chitosan, gelatine (Type-B), bioactive glasses (BG(a , b)), and ZnO/CeO_2 nanoparticles made up the hybrid coating. The presence of the above-mentioned compounds on coated samples was confirmed by Fourier-transform infrared (FTIR) spectra. Coating morphology was homogeneous and covered the maximal surface area, according to scanning electron microscopy (SEM) images.

Sulaiman *et al.* [49]. The creation of novel transition metal oxide-modified CaO catalysts from eggshells for the transesterification of refined waste cooking oil is described in this research. CaO is a well-known transesterification base catalyst. Its catalytic performance has been limited by its modest basicity and low surface area. As a result, a fresh attempt was made to change the CaO catalyst using a simple wetness impregnation process with transition metal oxides such as Ni, Cu, and Zn oxides. The transesterification reaction with refined waste cooking oil was used to test the catalytic performance of the modified CaO-based catalysts.

Choi *et al.* [50]. A Zn(II)-based metal–organic framework (MOF) compound and MnO_2 were used to prepare $\text{ZnO}_x\text{-MOF@MnO}_2$ composites for selective Sr^{2+} removal in aqueous solutions. The $\text{ZnO}_x\text{-MOF@MnO}_2$ composites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis. The functional groups, morphologies, thermal stabilities, and specific surface areas of the composites were suitable for Sr^{2+} ad-

sorption. A maximum adsorption capacity of $147.094 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ was observed in batch adsorption experiments, and the sorption isotherms were fit well by the Freundlich model of multilayer adsorption.

2.5. Characterization with Different Sintering Temperatures

Chandekar *et al.* [51]. Several characterizations have been performed on the dielectric characteristics of pure and yttrium-doped PbS nanoparticles generated through the co-precipitation chemical synthesis technique. Using Williamson–Hall (W–H) plot analysis, crystallite sizes and intrinsic microstrains were estimated from x-ray diffraction patterns of materials. W–H plots were used to determine the crystallite size and intrinsic microstrain values in the ranges of $13.7\text{--}15.9 \text{ nm}$ and $1.09 \times 10^{-3}\text{--}1.72 \times 10^{-3}$, respectively. Scanning electron microscopy images revealed the production of nanoparticles, nanoflakes, sponge, and nanosheets (SEM).

Song *et al.* [52]. The researchers devised and built a rose Bengal-modified nanoporous structure. An organic sensitizer based on rose Bengal and a supporting host of rare-earth metal–organic-framework made up this composite structure (MOF). The x-ray diffraction (XRD) pattern, infrared (IR) spectra, thermal stability, and photophysical tests were used to identify it. 2, 4, 6-trinitrophenol enhanced its absorption. Its rose Bengal emission was raised proportionately. Its rare-earth emission, on the other hand, was well preserved, providing ratio metric indications. With a limit of detection (LOD) of 1.9 M , these two sensing modes showed a linear response and good selectivity. The use of rare-earth emission as an inner reference to develop ratio metric sensing is an advantage of our work. However, some issues must be addressed. The sensing region and sensitivity of ratio metric fluorescence sensing should be broadened in the future.

Motoc *et al.* [53]. Monazites are one of the most precious natural resources for rare-earth oxides (REOs), which are employed as dopants in ceramic materials with high added value for usage in severe environments. Because of their identical electronic configuration and physical-chemical properties, the separation procedure in individual REOs is complicated, resulting in high-priced products with a huge environmental footprint. Using diverse combinations of REOs as dopants for high-temperature ceramics, particularly ZrO_2 -based thermal barrier coatings (TBCs) utilized in aeronautics and energy cogeneration, has sparked increased attention in recent years. TBC coatings based on ZrO_2 doped with synthetic REOs mixes imitating Ce-rich monazite concentrates are currently being developed. The results will be compared to those obtained using natural

mixed REOs derived from monazite concentrates to determine whether they can be used as dopants and to illustrate their economic impact in aeronautics and energy generation.

The use of rare-earth emission as an inner reference to develop ratio metric sensing is an advantage of our work. However, some issues must be addressed. The sensing region and sensitivity of ratio metric fluorescence sensing should be broadened in the future.

3. SUMMARY

The stretching of fibrils (fibrillation) inter dispersed with microvoids characterizes the fracture initiation and propagation of clay-polyethylene nanocomposite. The crystal structure and interfacial interaction between the filler and the polymer matrix are responsible for the clay-reinforced polyethylene's lower toughness when compared with pure polyethylene.

PMMA's thermal stability was improved and was dependent on clay loading. PMMA/clay nanocomposites, on either hand, have good optical characteristics.

The thermal stability of PVC composites is slightly lower for nanoclay composites as compared to appropriate control formulations, as determined by a standard HCl evolution method, particularly for PVC.

The permittivity of the composite was unaffected by the small particle size of the ZnO nanoparticles. As a result, it appears that the interfaces between ZnO and LDPE do not contribute to the dielectric properties.

According to the findings of this study, including ZnO nanoparticles into the PP matrix can significantly improve the photodegradation resistance of PP to UV irradiation.

At low nanofiller loadings, epoxy nanocomposite systems with inorganic oxide fillers exhibit some favourable dielectric characteristics. The permittivity and tan delta values of nanocomposites are found to be lower than those of microcomposites and unfilled systems (for a limited number of filler loadings).

Incorporating a small amount of nanofiller into the base material results in a minor reduction in epoxy dc volume resistivity. Although the ac dielectric strength of nanocomposites is lower than that of unfilled epoxy systems, the type of filler appears to alter the results when compared to microcomposites.

4. CONCLUSION

In summary, the nebulized spray pyrolysis (NSP) method has been

used to prepare successfully single-phase pyramidal-like and sphere-like grains on a glass substrate. All samples contain a tetragonal rutile structure of SnO₂ with no impurity phases, according to XRD analysis. The results reveal that sample SnO₂ doped with Ba improved crystallinity while also increasing carrier mobility. It also has a maximum transmittance of more than 90% and a 3.70 eV wide-bandgap. Because of these characteristics, the SnO₂:Ba thin film is a better option for use in transparent conductive electrodes in optoelectronic devices.

REFERENCES

1. D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, No. 3: 485 (1999).
2. A. I. Ivon, A. B. Glot, R. I. Lavrov, and T. A. Bubel, *J. Alloys Compd.*, **656**: 740 (2016).
3. L. Cheng, G. Li, K. Yuan, L. Meng, and L. Zheng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, No. 3: 1004 (2012).
4. T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, No. 7: 1817 (1990).
5. H. Feng, Z. Peng, X. Fu, Z. Fu, C. Wang, L. Qi, and H. Miao, *J. Alloys Compd.*, **497**, Nos. 1–2: 304 (2010).
6. P. Meng, X. Yang, J. Hu, and J. He, *Mater. Lett.*, **209**: 413 (2017).
7. D. Xu, X. Cheng, H. Yuan, J. Yang, and Y. Lin, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 38: 9312 (2011).
8. F. Liu, G. Xu, L. Duan, Y. Li, Y. Li, and P. Cui, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 5: L56 (2011).
9. L. T. Mei, H. I. Hsiang, C. S. Hsi, and F. S. Yen, *J. Alloys Compd.*, **558**: 84 (2013).
10. Z. Brankovic, G. Brankovic, S. Bernik, and M. Zunic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, Nos. 2–3: 1101 (2007).
11. M. Peiteado, Y. Iglesias, and A. C. Caballero, *Ceram. Int.*, **37**, No. 3: 819 (2011).
12. H. Lu, Y. Wang, and X. Lin, *Mater. Lett.*, **63**, No. 27: 2321 (2009).
13. R. Yang, X. Qu, and M. H. Wang, *Micro & Nano Lett.*, **13**, No. 10: 1506 (2018).
14. Liu and Xin, *Journal of Chemistry*, **2020** (2020).
15. Zhuyun Li, Xin Ren, Xin Wang, Wanli You, Meilian Zhong, Anting Kong, Xuebin Lao et al., *Materials Science in Semiconductor Processing*, **133**: 105945 (2021).
16. R. Rohini and C. Pugazhendhi Sugumaran, *Journal of Electrical Engineering & Technology*, **16**, No. 1: 469 (2021).
17. M. I. Miranda-López, M. B. Hernández, B. S. Vera-Barrios, A. Toxqui-Teran, and J. A. Aguilar-Martínez, *Revista Mexicana de Física*, **66**, No. 1: 47 (2020).
18. Abdullah Aljaafari and Ahmed Sedky, *Crystals*, **10**, No. 8: 681 (2020).
19. Bao-hui Chen, Bo-wen Wang, Peng-zhao Gao, Pei Zhang, and Hui-hui Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **872**: 159638 (2021).
20. Ying Yan, Xin Ren, Qi Cheng, Xuejun Ruan, Manyu Wang, Wenqi Yu, and Zheng Yao, *Journal of the American Ceramic Society*, **103**, No. 5: 3265

- (2020).
21. Benjamin Kaufmann, Nadine Raidl, and Peter Supancic, *Journal of the European Ceramic Society*, **40**, No. 11: 3771 (2020).
 22. Bo-wen Wang, Bao-hui Chen, Peng-zhao Gao, Hui-hui Chen, and Pei Zhang, *Ceramics International*, **47**, No. 3: 4157 (2021).
 23. Muhamad Syaizwadi Shaifudin, Mohd Sabri Mohd Ghazali, Wan Mohamad Ikhmal Wan Mohamad Kamaruzzaman, Wan Rafizah Wan Abdullah, Syara Kassim, Nur Quratul Aini Ismail, Nor Kamilah Sa'at, Mohd Hafiz Mohd Zaid, Maria Fazira Mohd Fekeri, and Khamirul Amin Matori, *Materials*, **14**, No. 4: 702 (2021).
 24. Marta Fiedot-Toboła, Anna Dmochowska, Roman Jędrzejewski, Wojciech Stawiński, Bartłomiej Kryszak, and Joanna Cybińska, *International Journal of Biological Macromolecules* (2021).
 25. Kriti Batra, Nidhi Sinha, and Binay Kumar, *Vacuum*, 110385 (2021).
 26. Muhammad Imran Din, Rimsha Sehar, Zaib Hussain, Rida Khalid, and Asma Tufail Shah, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **51**, No. 7: 985 (2021).
 27. Jakub Sevcik, Pavel Urbanek, David Skoda, Thaiskang Jamatia, Vojtech Nadazdy, Michal Urbanek, Jan Antos, Lukas Munster, and Ivo Kuritka, *Materials & Design*, **205**: 109738 (2021).
 28. Zainab Alsayed, Ramadan Awad, and Mohamed Salem Badawi, *Iranian Polymer Journal*, **29**, No. 4: 309 (2020).
 29. Priyanka Dhatarwal and R. J. Sengwa, *Composite Interfaces*, **28**, No. 8: 827 (2021).
 30. Alsulami and A. Qana, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, No. 3: 2906 (2021).
 31. Yanan Wang, Jianhua Qian, Jinjuan Xing, Jiasheng Xu, Xikang Wang, Xie Yu, and Lin Liu, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **133**: 105922 (2021).
 32. A. Anand, L. Nussana, M. P. Sham Aan, K. Ekwipoo, S. G. Sangashetty, and J. Jobish, *Journal of Macromolecular Science Part B*, **59**, No. 11: 697 (2020).
 33. Danar Praseptiangga, Hayunda Lail Zahara, Putut Ismu Widjanarko, I. Made Joni, and Camellia Panatarani, *AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC*, **2219**, No. 1: 100005 (2020).
 34. Abbas Saeed Hakeem, Majid Khan, Bilal Anjum Ahmed, Ahmed Al Ghanim, Faheemuddin Patel, Muhammad Ali Ehsan, Sadaqat Ali, Tahar Laoui, and Sharafat Ali, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **97**: 105500 (2021).
 35. Wencai Zhang, Aaron Noble, Xinbo Yang, and Rick Honaker, *Minerals*, **10**, No. 5: 451 (2020).
 36. Jinhe Pan, Behzad Vaziri Hassas, Mohammad Rezaee, Changchun Zhou, and V. Sarma Pisupati, *Journal of Cleaner Production*, **284**: 124725 (2021).
 37. R. Q. Honaker, W. Zhang, X. Yang, and M. Rezaee, *Miner. Eng.*, **122**: 233 (2018).
 38. M. I. Prudêncio, T. Valente, R. Marques, M. A. Sequeira Braga, and J. Pamplona, *Chemosphere*, **138**: 691 (2015).
 39. W. Zhang and R. Honaker, *Miner. Eng.*, 106382 (2020).
 40. P. Ziemkiewicz and A. Noble, *Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Coal Mine Drainage; NETL REE Review Meeting* (Pittsburgh, PA,

- USA: 2019).
41. R. Christopher Vass, Aaron Noble, and F. Paul Ziemkiewicz, *Mining, Metallurgy & Exploration*, **36**, No. 5: 917 (2019).
 42. Vincent Claude, G. Julien Mahy, Timothée Lohay, G. Rémi Tilkin, Francesca Micheli, and D. Stéphanie Lambert, *Surfaces and Interfaces*, **20**: 100511 (2020).
 43. Lingkun Rong, Baolu Cui, Yin Qu, Jialei Sun, Fengjun Jia, Wenxiu Li, Mo Chu, and Wanzhong Yin, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **1** (2021).
 44. Abbas Saeed Hakeem, Majid Khan, Bilal Anjum Ahmed, Ahmed Al Ghanim, Faheemuddin Patel, Muhammad Ali Ehsan, Sadaqat Ali, Tahar Laoui, and Sharafat Ali, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **97**: 105500 (2021).
 45. Pavan Kumar Pothuganti, Ashok Bhogi, Muralidhara Reddy Kalimi, and Padma Suvarna Reniguntla, *Optik*, **220**: 165152 (2020).
 46. Chao Wu, Lin Lin, Tianhui Wu, Zhipeng Huang, and Chi Zhang, *Cryst. Eng. Comm.*, **23**, No. 16: 2945 (2021).
 47. Wencai Zhang and Aaron Noble, *Fuel*, **270**: 117533 (2020).
 48. Muhammad Akram, Nasima Arshad, and Annabel Braem, *Journal of Taibah University for Science* (2021).
 49. Nur Fatin Sulaiman, Nurul Izzaty Ramly, Mohamad Helmi Abd Mubin, and Siew Ling Lee, *RSC Advances*, **11**, No. 35: 21781 (2021).
 50. Jung-Weon Choi, Yoon-Ji Park, and Sang-June Choi, *ACS omega*, **5**, No. 15: 8721 (2020).
 51. V. Kamlesh Chandekar, T. Alshahrani, A. Ben Gouider Trabelsi, F. H. Alkallas, Mohd Shkir, and S. AlFaify, *Journal of Materials Science*, **56**, No. 7: 4763 (2021).
 52. Kai Song, Han Yu, Jingyi Zhang, Yumeng Bai, Yanjun Guan, Jingbo Yu, and Liquan Guo, *Crystals*, **10**, No. 3: 185 (2020).
 53. Adrian Mihail Motoc, Sorina Valsan, Anca Elena Slobozeanu, Mircea Corban, Daniele Valerini, Mythili Prakasam, Mihail Botan et al., *Metals*, **10**, No. 6: 746 (2020).

PACS numbers: 64.60.ah, 68.37.Lp, 78.20.Ci, 78.30.Er, 78.40.Kc, 78.67.Bf, 81.15.Kk

Germanium Wetting Layers' Dimensional Effect in Structural and Optical Properties of Silver Films

R. I. Bihun¹, M. D. Buchkovs'ka¹, B. P. Koman¹, and D. S. Leonov²

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

²*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine
13, Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The peculiarities of light absorption in silver films of different thickness (2–20 nm) deposited on germanium underlayers of different mass thickness are experimentally investigated. The conditions of percolation transition in 5 nm thick silver films deposited on germanium underlayers in the range of 1 nm are studied. The influence of germanium underlayers with a mass thickness up to 1 nm with a step of 0.2 nm in the visible and near-infrared wavelength range (300–2500 nm) on the above-mentioned properties of silver films is investigated. Optical percolation in silver films is associated with the peculiarities of growth mechanisms and modes of formation of metal condensate on an amorphous glass substrate. As shown, the germanium underlayers previously applied to the glass substrate reduce the threshold thickness of the optical percolation transition in the silver film and increase their absorbency compared to similar films formed on a clean glass surface. The increase in the absorption capacity of films deposited on the surface of the germanium underlayer is due to a decrease in the average linear size of crystallites compared to similar samples formed on a clean glass surface, and thus, an increase in the number of scattering metal centres per unit surface area.

Експериментально досліджено особливості вбирання світла в плівках срібла різної товщини (2–20 нм), осаджених на підшари германію різної масової товщини. Досліджено умови перколяційного переходу в плівках срібла товщиною у 5 нм, осаджених на підшари германію в інтервалі до 1 нм. Вивчено вплив підшарів германію масовою товщиною до 1 нм із кроком у 0,2 нм у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) на оптичні властивості плівок срібла. Оптична перколяція у плівках срібла пов'язана з особливостями механізмів росту та режимів формування конденсату металу

на поверхні підкладинки. Показано, що попередньо нанесені на скляну підкладинку підшари германію зменшують порогову товщину оптичного перколяційного переходу у плівці срібла та збільшують їхню вбирну здатність порівняно з аналогічними плівками, сформованими на чистій поверхні підкладинки. Зростання вбирної здатності плівок, нанесених на поверхню підшару германію, зумовлене зменшенням середніх лінійних розмірів кристалітів порівняно з аналогічними зразками, сформованими на чистій поверхні скла, а тому і збільшенням кількості розсіювальних металевих центрів на одиниці площі поверхні підкладинки.

Key words: thin metal films, optical percolation, absorbency of film.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, оптична перколяція, вбирна здатність плівок.

(Received 24 September, 2022; in revised form, 18 October, 2022)

1. INTRODUCTION

Nanometre metal films are basic systems of modern micro- and nanoelectronics elements as ohmic conductors with high transparency coefficient in the visible and infrared ranges of wavelengths [1]. The study of the features of the nanoscale layers' interaction with electromagnetic radiation in the vicinity of the percolation transition is promising in search for materials with new electrooptical properties under development of modern transparent electronics [1, 2]. There is an important problem to find the peculiarities of electrical and optical metal film parameters near its structure transition from dispersed phase to solid one as its mass thickness on the substrate surface increases. It is known that, in vicinity of the percolation transition, nanoscale metal film exhibits anomalous optical and electrical properties. Therefore, at viewpoint of prediction of its properties, it is necessary to establish the layer critical thickness d_c , at which this phase transition shows itself. One of the promising theories for d_c evaluation is percolation approach [3, 4]. That theory allows for the assessment and mode forecast of metal film growth in the vicinity of the percolation transition. It also predicts the electrooptical properties of percolation metal films. According to results highlighted in our previous works, the wetting underlayers (Ge, Si, Sb, etc.) application allows to impact on d_c value and helps to grow metal films with the predicted structure and its electrooptical parameters. That problem was discussed and actively applied in the study of electron-transport phenomena in gold [5] and silver [6] films in the vicinity of the percolation transition [3, 4].

This paper analyses the peculiarities of the germanium wetting effect on optical absorption of silver films with thickness from 2

nm to 20 nm. Peculiarities of the percolation transition due to the dimensional effect of the mass thickness of germanium underlayers were studied in silver films with 5 nm thickness deposited on 1 nm germanium underlayers. In order to predict the peculiarities of structure and optical percolation transition, the transmission and reflection spectra in the visible and near-infrared wavelength ranges (200–1800 nm) were investigated.

2. EXPERIMENTS

Silver films' deposition was carried out under ultrahigh vacuum conditions (the pressure of residual gas components did not exceed 10^{-6} Pa) [4, 5]. Silver films were obtained by condensation of thermally evaporated metal vapour at deposition rate of about 0.01 nm/s on substrate at 78 K. After that, investigated films were spontaneously stabilized at room temperature ($T = 300$ K) during 24 hours. Nanosize germanium underlayers of different mass thickness were deposited on the substrate before the deposition of the metal films. The described regime of metal films' preparation corresponds to the 'quench condensed' mode [7], in which condensation of the metal vapour and temporary thermal stabilization take place at temperatures T not exceeding $\leq (0.2-0.3)T_{\text{melt}}$, where T_{melt} is the melting temperature of metal [8]. For structural and optical studies, metal films of different thicknesses were applied simultaneously in the form of parallel strips with alternate closing of them from the continuous flow of metal with a shutter in order to achieve a metal film of a given thickness. At the end of the film deposition process, the film was thermostabilized spontaneously in a vacuum at room temperature ($T = 300$ K) during 24 hours. The substrate with films were removed from the vacuum system immediately before optical or electron microscopic studies.

The dimensional evolution of the microstructure of different thicknesses silver films was studied in PEM-100M transmission electron microscope. The main problem of investigation of metal films in the thickness range of 1–20 nm is their fragility; therefore, it is necessary to use supporting amorphous layer made by special technology of molecular condensation of carbon vapour on the surface of a chipped NaCl single crystal at the temperature of liquid nitrogen. Note that the carbon films were produced under conditions of reduced carbon evaporation temperature ($\cong 1770^{\circ}\text{C}$) due to the presence of catalyst at area of carbon evaporation. It made possible to produce high quality, stable, amorphous carbon films with a thickness of 10–15 nm on the surface of the NaCl chip transparent for electron beam. Germanium wetting layers were deposited on surface of carbon film immediately before deposition of

silver films in one technological cycle in order to ensure identical formation conditions for all the studied samples.

Mass thickness of films was estimated by shift of resonant frequency of calibrated quartz vibrator placed in flow of evaporated metal vapour with sensitivity of 90–100 Hz/nm.

The study of the transmission $T(\lambda)$ and reflection $R(\lambda)$ spectra of silver films was carried out on Shimadzu UV-3600-VIS-NIR in the visible and near-infrared region of 300–2500 nm. In this study, it is assumed that the germanium underlayers do not affect the spectral characteristics of films, but change metal film structure and its growing conditions on the surface.

3. STRUCTURE OF THIN Ag FILMS

The results of electron-microscopy studies showed that silver films grown with above-described method are homogeneous polycrystalline metal layers without predominant crystallites' orientation. The parameters of silver films crystal lattice are similar with parameters of massive silver.

From the analysis of the results of electronographic studies, it can also be concluded that there are no impurity and non-equilibrium phases in investigated silver films as well as products of silver with germanium. The last result is well consistent with data of films' structure studies of simple metals deposited on the surface of germanium layers in the range of temperatures $T \leq (0.2-0.3)T_{\text{melt}}$ [7, 8].

Figure 1 shows microstructure of 12 nm silver films deposited on

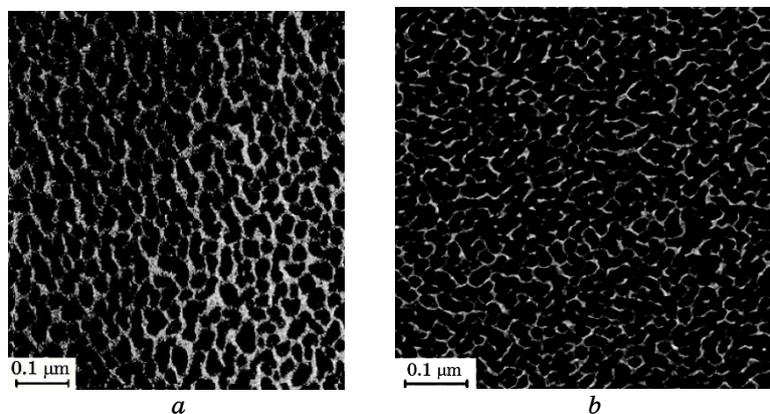


Fig. 1. Microstructure of 12 nm Ag films deposited on surface of amorphous carbon substrate (a) and carbon substrate pre-coated with 1 nm germanium wetting layers (b).

clean surface of carbon substrate (Fig. 1, *a*) and on the substrate precoated with 1 nm germanium underlayer (Fig. 1, *b*), respectively. It can be seen that linear dimensions of the crystallites on the surface with germanium underlayers are smaller than the similar crystallites' sizes of Ag film deposited on the pure amorphous surface.

At the same time, the concentration of isolated clusters on the substrate surface is increased in 1.6 times. Determination of the average linear sizes of crystallites D in the plane parallel to the substrate was carried out with analysis of clusters' statistical data of crystallites' sizes.

The histograms of crystallites' number distribution on linear dimensions of the crystallites shown in Fig. 2. According to the shift of the maximum distribution of crystallites to region of smaller D , we can state that the presence of 1 nm germanium underlayers decreases metal films' crystallites' linear dimensions in 2.2 times. It can conclude that the presence of additional crystallization centres in the form of germanium adatoms on the surface of amorphous substrate contributes to a more uniform filling of the substrate surface with metal crystallites of almost the same linear size and causes the growth of metal film of more developed polycrystalline structure.

The study of the microstructure of silver films of different thicknesses shows that the 'quench condensed' technique [5, 6] ensures the growth of metal films of the investigated thickness. The average linear dimensions of metal film crystallites depend on the mass thickness of germanium wetting layers.

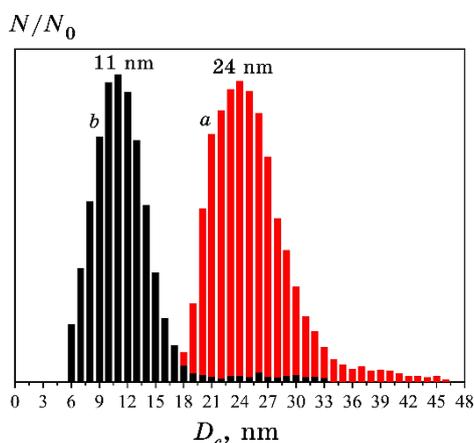


Fig. 2. Histogram of crystallites distribution on the surface of substrate covered with 12 nm silver films deposited on pure carbon substrate (*a*) and on carbon substrate precoated with 1 nm germanium wetting (*b*).

4. OPTICS OF THIN Ag FILMS

The analysis of the size-spectral dependences of reflection coefficient $R(\lambda)$ for silver films indicates fundamental difference in $R(\lambda)$ behaviour at infrared spectrum region (Fig. 3, *a*, *b*). In Figure 3, *a*, *b*, we observe simultaneous decrease (curve 3, Fig. 3, *a*) and increase (curves 3, Fig. 3, *b*) of R with λ for 10 nm silver film. The

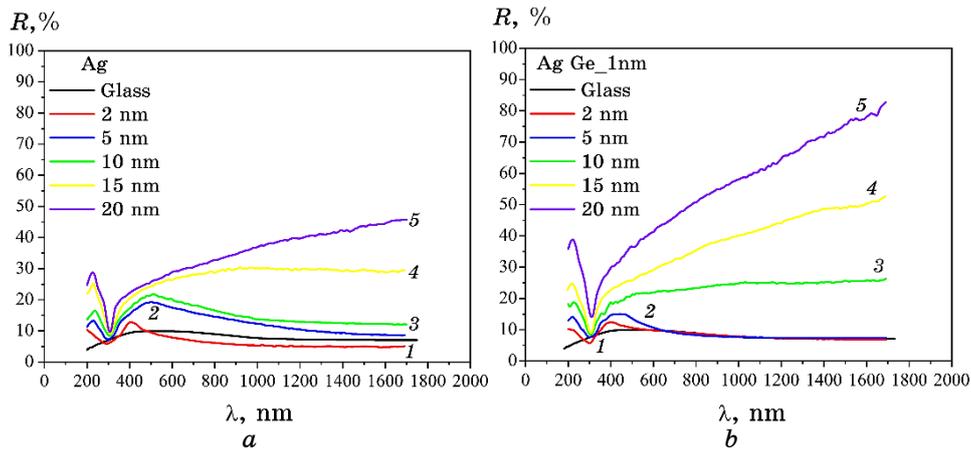


Fig. 3. Reflection spectra of silver films with mass thickness of 2, 5, 10, 15, 20 nm deposited on clean glass substrate (*a*) and glass substrate pre-coated with 1 nm germanium underlayer (*b*).

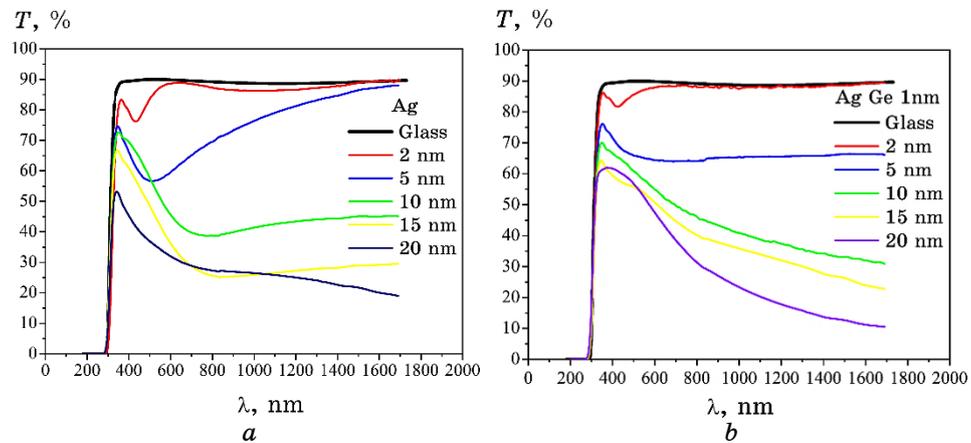


Fig. 4. Transmission spectra of silver films with mass thickness of 2, 5, 10, 15, 20 nm deposited on clean glass substrate (*a*) and glass substrate pre-coated with 1 nm germanium underlayer (*b*).

observed spectral $R(\lambda)$ behaviour is caused by difference film structure of same thickness metal films deposited on clean glass surface substrate and substrate precovered with 1 nm germanium underlayer. Silver films with thickness of several nanometers (Fig. 3, *a*, curve 1 and Fig. 3, *b*, curves 1 and 2) have lower reflectivity R compared to the reflectivity R of a pure glass substrate (Fig. 3, *a*, *b*, curve *Glass*). It is because of metal clusters' network growing on the surface of glass substrate, which, due to geometry, increases particles' sizes and amplitude of surface inhomogeneities; therefore, the light scattering ability of dispersed film system increases (foggy mirror effect).

Changing the direction of optical coefficients $R(\lambda)$ and $T(\lambda)$ size-spectral dependence (Fig. 3 and Fig. 4) of silver films can be carried out with percolation theory [3, 4]. According to this approach, the slope of $T(\lambda)$ spectral dependences on different λ values in the infrared region of the spectrum is manifested at the certain d_c point of $T(d)$ curves' intersection dependences. Point of curves' intersection corresponds to percolation critical thickness d_c at the mode of the layer-by-layer metal film growth (2D mode or Frank-van der Merwe mode). According to [3, 4], during layer-by-layer formation, relation $(p - p_c) \propto (d - d_c)$ is valid in the vicinity of the percolation transition, where p is the surface filling degree ($0 < p < 1$), p_c is the surface filling degree of substrate at the vicinity of percolation transition.

According to silver film structural transformations near d_c , silver islands form cluster of infinite size due to physical convergence with each other. Percolation approach considers that cluster of infinite size is one whose boundaries reach from one edge of the substrate to other one. In the point of electrical conductivity, the created metal cluster is called first ohmic-conducting metal percolation cluster. Despite the presence of solid metal cluster, structure of the metal film is mixed. It consists of two subphases: dispersed (isolated metal islands) phase and solid percolation one. This structure, as the manifestation of physical properties of mixed metal systems, shows that reflection R , transmission T and absorption A in the infrared region of electromagnetic wavelengths are spectrally independent on λ [3]. When impact of each subphase is known, the grown metallic nanoscale network with given physical properties is controllable. Structures with compensated properties are especially valuable, since their parameters show independence from external factors and allow them to be separated depending on the set technological tasks. Understanding the regularities of this process with possibility of choose the conditions for the creation of percolation cluster in a dispersed metal system is of great importance for modern transparent electronics with given parameters [1].

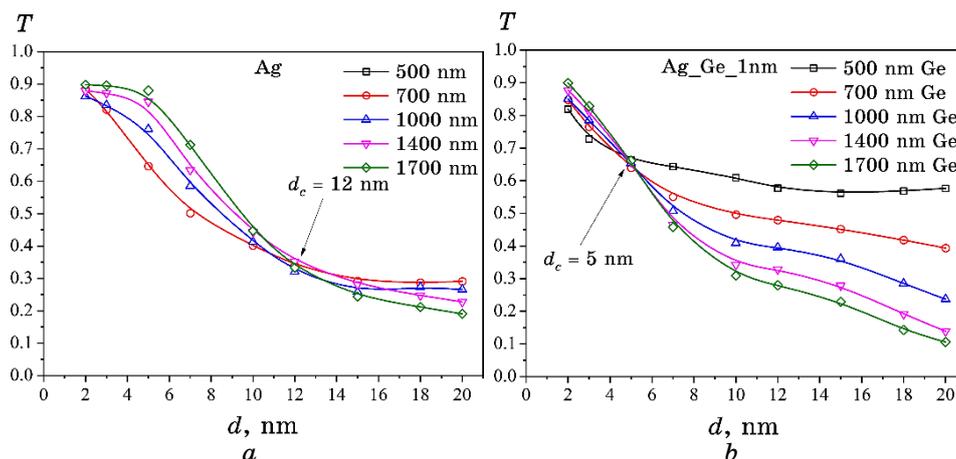


Fig. 5. Size dependences of silver films' transmission spectra T for different wavelengths. The point of intersection of the curves corresponds to the critical thickness d_c . (a) Silver films deposited on a clean glass substrate; (b) silver films deposited on a glass substrate precoated with 1 nm germanium underlayer.

Figure 5 shows the transmittance T –dimensional d dependence for the Ag films deposited on clean glass substrate and substrate precoated with 1 nm germanium underlayer, according to data in Fig. 3 and Fig. 4. For silver films deposited on a clean glass substrate, $d_c = 12$ nm, and for films deposited on 1 nm germanium underlayers, $d_c = 5$ nm. The d_c decrease is in a good agreement with structural data, according to which the decrease in the crystallites' average linear sizes on the substrate surface also leads to the increase of the concentration of isolated clusters on it. As the result, the accelerations of Ag film metallization and d_c percolation cluster formation at smaller thickness manifest themselves.

Analysis of silver films' absorption spectra A (Fig. 6) shows the act of dimensional effect in the wide spectral range of $A(\lambda)$. According to the percolation approach [3, 4], the spectral dependences of the absorption coefficient in the vicinity of the percolation transition are spectrally independent and are determined only by the film material and its structural features on the substrate surface. The value of the absorption coefficient for silver percolation films in infrared range of wavelengths varies in the range of 0.43–0.45, while, for similar percolation films deposited on 1 nm germanium underlayer, the value of the absorption coefficient varies in the range of 0.25–0.28, that corresponds to 73% decrease in absorption. The observed effect opens the possibility of manufacturing passive infrared filters based on silver films. The thickness and ab-

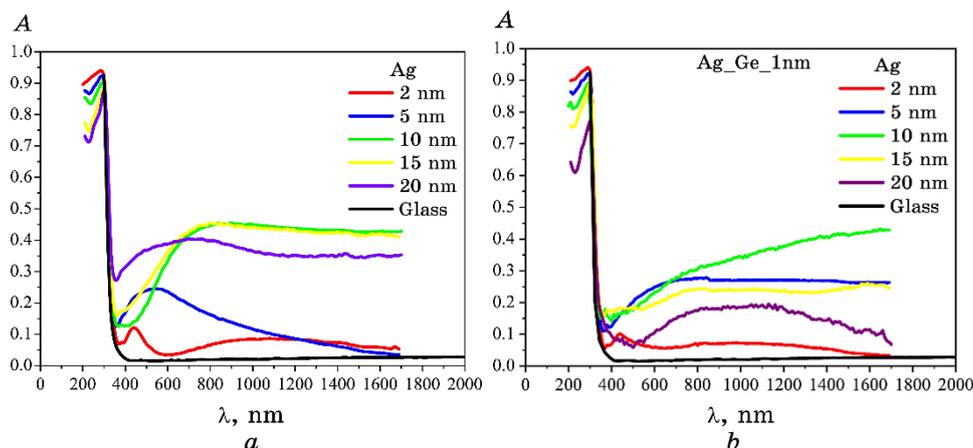


Fig. 6. Absorption spectra A for different thicknesses' silver films. (a) Silver films deposited on a clear glass substrate; (b) silver films deposited on a glass substrate covered with 1 nm germanium underlayer.

sorption coefficient of it can be changed by mass thickness of germanium underlayers. Analysis of dimensional dependence of plasmon absorption in dispersed silver films can be performed based on consideration of the 2 nm and 5 nm curves (Fig. 6, a), which correspond to films with a dispersed structure. According to data in Fig. 6, for 2 nm silver film, the value of plasmon wavelength λ_p is of 440 nm, and for 5 nm silver films, the plasmon wavelength λ_p is of 550 nm. The observed shift to longer wavelengths can be consequence of both the increase in the average linear size of crystallites and the change in interaction conditions of isolated silver clusters because of increase in their surface concentration.

Figure 7 shows the dependence $\ln(T - T_c) = f(\ln(\lambda))$, where $T_c \approx 40$ is the critical transparency near percolation transition [2, 3]. The angles of inclination of the silver films' linear approximation for the vicinity of percolation transition are $\text{tg}(\alpha) = 0.8$ and $\text{tg}(\alpha) = 0.6$, respectively. The value of the percolation index $\gamma = 1/\text{tg}(\alpha)$ is $\gamma_{12 \text{ nm}} = 1.25$ and $\gamma_{5 \text{ nm}} = 1.67$, respectively. The fractal dimension indicator $D_f = 2 - 1/(2 - \gamma)$, according to the percolation approach [2, 3], is of 1.6 and 1.97, respectively.

The calculated percolation parameters within the percolation theoretical models in two-dimensional percolation clusters and Ising model are given in Table.

A comparative analysis of the critical parameter γ for the investigated 12 nm silver films indicates that γ value is between the values predicted by the Ising models and the 2D percolation model, while, for silver films with thickness of 5 nm deposited on 1 nm

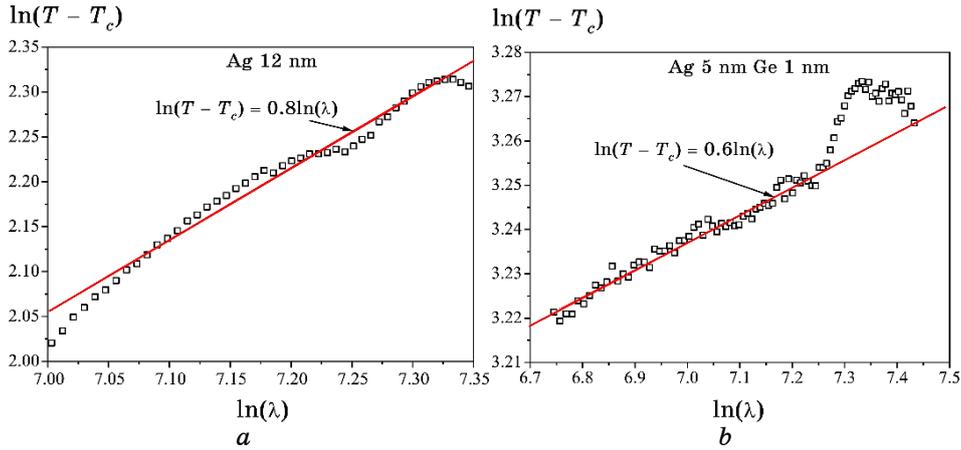


Fig. 7. Dependences of $\ln(T - T_c) = f(\ln(\lambda))$ near percolation transition for 12 nm silver films deposited on a clean substrate (*a*) and 5 nm silver films deposited on 1 nm germanium underlayer (*b*).

TABLE. Critical coefficients of silver films in the vicinity of the percolation transition.

	D_f	γ	d_c , nm
2D-percolation model	1.896	1.33	
2D-Ising model	1.875	1.00	
Ag 12 nm	1.6	1.25	12 nm
Ag 5 nm on Ge 1 nm	1.97	1.67	5 nm

germanium underlayer, this value is greater than the model predictions.

The fractal parameter in the case of 12 nm silver film is smaller compared to the predictions of the two-dimensional model that indicates the presence of significant number of empty places on the surface of the substrate, which is in good agreement with the results of structural studies [9, 10]. In the case of silver film on a germanium underlayer, the value of the fractal parameter is greater than the value predicted by the two-dimensional percolation model, which indicates high occupancy of surface substrate with isolated metal clusters as a result of germanium underlayer impact. Such data results are consistent with the tests of structural studies of silver films deposited on 1 nm germanium underlayer. It was found that the concentration of isolated metal clusters on the surface by 2.4 times higher, and the average distance between the isolated clusters is decreased by 2 times compared to similar films deposited

on bare surface. Reducing the distance between isolated clusters significantly increases the interaction between their electronic subsystems during interaction with electromagnetic waves that will significantly change the conditions for the percolation transition to smaller metal film mass thicknesses.

5. CONCLUSIONS

1. It was found that the mass thickness of germanium underlayers can change the absorption capacity of silver films of given thickness in the region of the percolation transition due to changes in the size of crystallites and the conditions of their growth on the surface of substrate.
2. It is shown that the percolation thickness d_c decreases from 12 nm to 5 nm, when silver film is grown on 1 nm germanium wetting layers.

REFERENCES

1. Chengang Ji, Dong Liu, Cheng Zhang, and L. Jay Guo, *Nature Communications*, **11**: 3367 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17107-6>
2. Weiqiang Chen, Mark D. Thoreson, Satoshi Ishii, Alexander V. Kildishev, and Vladimir M. Shalaev, *Optics Express*, **18**, No. 5: 5124 (2010); <https://doi.org/10.1364/OE.18.005124>
3. P. Šmilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991); <https://doi.org/10.1080/00107519108213805>
4. S. Ding, X. Wang, D. J. Chen, and Q. Q. Wang, *Optics Express*, **14**, No. 4: 1541 (2006); <https://doi.org/10.1364/OE.14.001541>
5. R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, V. M. Gavrylukh, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 12: 1567 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1567>
6. R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, I. I. Syvorotka, V. M. Gavrylukh, M. D. Buchkovs'ka, B. P. Koman, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 11: 1431 (2021); <https://doi.org/10.15407/mfint.43.11.1431>
7. K. L. Ekinici and J. M. Valles, *Physical Review B*, **58**, No. 11: 7347 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7347>
8. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **28**, No. 4: 653 (1969) (in Russian).
9. I. M. Bolesta, A. V. Borodchuk, A. A. Kushnir, I. I. Kolych, and I. I. Syvorotk, *Journal of Physical Studies*, **15**, No. 4: 4703 (2011) (in Ukrainian); <https://physics.lnu.edu.ua/jps/2011/4/pdf/4703-8.pdf>
10. N. L. Dmitruk and S. Z. Malinich, *Ukr. J. Phys. Reviews*, **9**, No. 1: 3 (2014) (in Ukrainian); <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/reviews/9/r090101pu.pdf>

PACS numbers: 71.15.Nc, 71.20.Rv, 78.30.Jw, 78.40.Me, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 85.65.+h

Tailoring the Structure, Electronic and Optical Properties of PEO/CuO/In₂O₃ New Structures for Flexible Electronics and Optics Approaches

Huda Bukheet Hassan¹, Hayder M. Abduljalil², and Ahmed Hashim¹

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

²College of Science,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq

The new polyethylene oxide PEO–copper oxide CuO–indium oxide In₂O₃ structures are designed to use in various optics and electronics approaches. The structure, optical and electronic properties as well as optimized geometry for PEO–CuO–In₂O₃ structures are studied by using DFT at the B3LYP level with basis set SDD. The electronic characteristics at issue contain total energy, cohesive energy, HOMO, LUMO, ionization potential, energy gap, softness, electronic affinity, hardness, electronegativity, and electrophilicity. The results indicate that the optical and electronic properties of PEO are enhanced with adding of the CuO/In₂O₃ nanostructures. The energy gap is found of 8.06 eV for pure PEO and 2.35 eV for PEO–CuO–In₂O₃ nanostructures. Finally, the results of studied characteristics show that the PEO–CuO–In₂O₃ structures can be used in different low-cost and flexible-optoelectronics applications.

Розроблено нові структури поліетиленоксид (ПЕО)–оксид Купруму (CuO)–оксид Індію (In₂O₃), призначені для використання в різних підходах до оптики й електроніки. Структура, оптичні та електронні властивості, а також оптимізована геометрія для структур ПЕО–CuO–In₂O₃ вивчаються за допомогою теорії функціоналу густини на рівні B3LYP з базисним набором SDD. Електронні характеристики, про які йде мова, містять повну енергію, енергію когезії, НОМО, LUMO, потенціал йонізації, енергетичну щільність, м'якість, електронну спорідненість, твердість, електронегативність та електрофільність. Результати свідчать про те, що оптичні та електронні властивості ПЕО поліпшуються за рахунок додавання наноструктур CuO/In₂O₃. Енергетична щільність виявляється у 8,06 еВ для чистих ПЕО і у 2,35 еВ для наноструктур ПЕО–CuO–In₂O₃. Нарешті, результати досліджу-

ваних характеристик показують, що структури PEO–CuO–In₂O₃ можуть використовуватися в різних недорогих застосуваннях і, зокрема, у так званій і гнучкій оптоелектроніці.

Key words: In₂O₃, CuO, PEO, optical characteristics, electronics fields, DFT, DFT–B3LYP/SDD level of calculations.

Ключові слова: In₂O₃, CuO, поліетиленоксид, оптичні характеристики, розділи електроніки, теорія функціоналу густини, розрахунковий рівень B3LYP/SDD.

(Received 7 May, 2022)

1. INTRODUCTION

The polymer matrix doped with nanoparticles, nanoscale sheets, nanotubes, *etc.* are called nanopolymer compounds; the physical properties of these nanocomposites are mostly dependent on polymer molecules in contact with nanofillers [1]. Nanomaterials have received much attention among materials, and their properties depend not only on their composition but also on their shape, size distribution [2]. Polymers and organic materials have received a lot of attention due to their unique features that provide lightweight, environmentally friendly, flexible and cost-effective electronic devices [3]. Organic polymer-based materials are very important in the field of optoelectronics due to their attractive properties [4]. The addition of inorganic nanoparticles to polymers allows modification of the physical properties of the polymer as well as the implementation of new features of the polymer matrix [5]. Polyethylene oxide is known to create molecular complexes with alkali metal salts. They manifest themselves as large ionic conductors and are recognized as electrolyte solid polymers. Therefore, they have attracted attention in recent years due to their water solubility, non-toxicity, and biocompatibility. It has many applications, such as agricultural films, paper coating, textile fibres, and electronic devices [6]. CuO has attracted a lot of attention too. CuO is a *p*-type semiconductor material with small band-gap energy of only 1.2 eV at room temperature; it has been proven that CuO can be used in high-temperature superconductors, gas sensor, magnetic storage media, catalysis, and field emission [7]. With metallic nanoparticles, copper oxide nanoparticles CuO NPs are of great importance according to their ability to interact effectively with light through dint of surface plasmon resonance (SPR) [7, 8]. The organics doped with inorganic nanoparticles have been focused for their excellent chemical, physical characteristics, huge potential applications in nanoelectronic devices and other fields [5–8]. In this paper, design of novel PEO–Cu–In₂O₃ structures for electronic and optic applications is considered.

2. THEORETICAL PART

Cohesive energy is defined as the energy required for separating condensed matter into separate atoms [9]:

$$E_{coh} = (E_{tot}/n) - E_{free} - E_0, \quad (1)$$

where E_{tot} is the total energy, E_{free} is the energy of free atoms, n is a number of atoms, E_0 is the vibrational energy of ground states (zero-point). HOMO (the highest energy orbital occupied by the electrons) and LUMO (the lowest energy orbital unoccupied by the electrons) are two essential components in calculating properties such as the molecular interactions and the ability of the molecule to absorb a photon of light. According to Koopmans' theorem [10], the band gap is obtained as:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}. \quad (2)$$

The ionization potential (IP) varies between the positive energy $E_{(+)}$ and the neutral energy $E(n)$:

$$IP = E_{(+)} - E(n). \quad (3)$$

The electron affinity (EA) is given by the equation:

$$EA = E(n) - E_{(-)}. \quad (4)$$

The energies of the boundary orbitals are determined as follow:

$$IP = -E_{HOMO}, \quad (5)$$

$$EA = -E_{LUMO}. \quad (6)$$

Chemical hardness (η) is a measure of the resistance to charge transport. It is given as a function of the numbers of electrons N and the external voltage $V(r)$ [11]:

$$\eta = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_V = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_V = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial X}{\partial N} \right]_V, \quad (7)$$

$$\eta = (IP - EA)/2. \quad (8)$$

Chemical fineness (S) is a feature of the molecules that gives the degree of a chemical reaction. It is opposite to chemical hardness (η) [12]:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left[\frac{\partial^2 N}{\partial E^2} \right]_V = \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_V, \quad (9)$$

The chemical potential μ is defined as [15]:

$$\mu = [\partial E / \partial N]_V, \quad (10)$$

where V —nuclei potential. Then, we can determine the electronegativity using the relationship [11]:

$$X = -\mu = -[\partial E / \partial N]_V. \quad (11)$$

It can be obtained by the average ionization energy and electron affinity [9]:

$$X = (IP + EA)/2. \quad (12)$$

According to Koopmans' theorem, 'it is defined as the negative value for average of the energy levels of the HOMO and LUMO' [13]:

$$X = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2. \quad (13)$$

It measures the energy stability, when the structure gets additional electron charges from the environment defined as electrophilic [14]:

$$\omega = \mu^2 / (2\eta). \quad (14)$$



Fig. 1. Optimization of PEO structure.

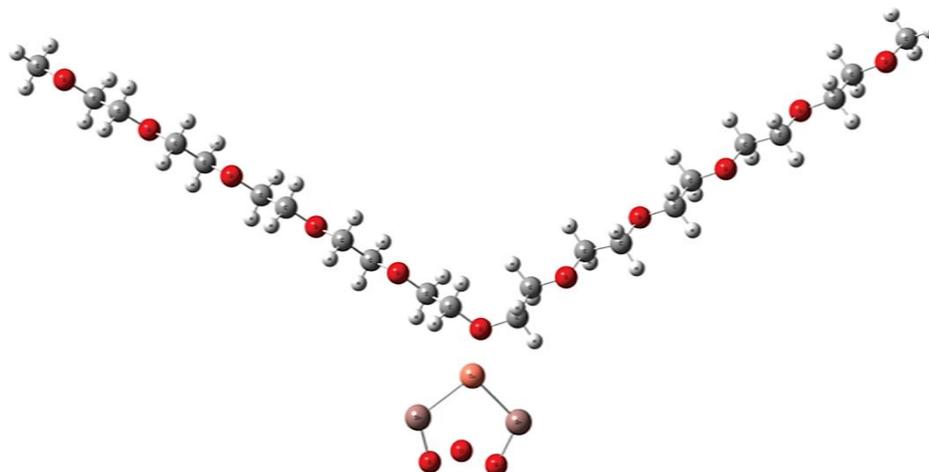


Fig. 2. Optimization of PEO-CuO-In₂O₃ structure.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the optimized structures of PEO and PEO–CuO–In₂O₃. Structures were optimized within the DFT scope using ‘three-parameter hybrid functional’ of Becke B3LYP and 6-31G basis sets. These results are consistent with Refs. [15–17].

Figures 3 and 4 show the IR spectra of the PEO and PEO–CuO–In₂O₃ structures obtained using density functional theory. The FTIR studies show that adding CuO–In₂O₃ leads to the displacement of some of the bonds and not emergence of new peaks [18–20].

Figures 5 and 6 show the UV–Vis spectra. Visible and ultraviolet spectra are relevant to the electronic structure of the molecules. From Figures 5 and 6, absorption intensity for the PEO–CuO–In₂O₃ structures has higher UV–Vis spectra. As a result, it shows that absorption increases with increasing the number of atoms. This is

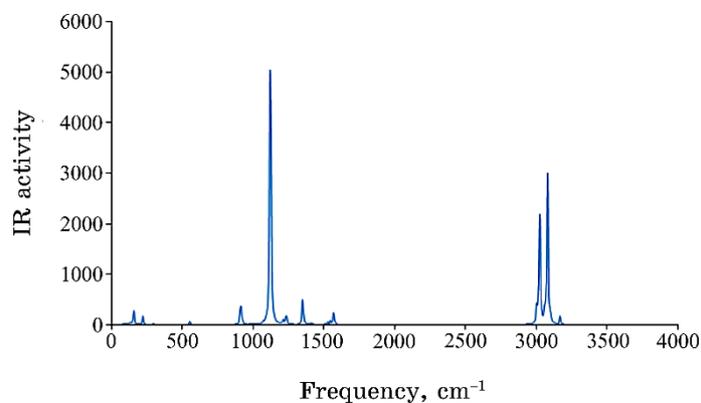


Fig. 3. IR spectra of PEO structure.

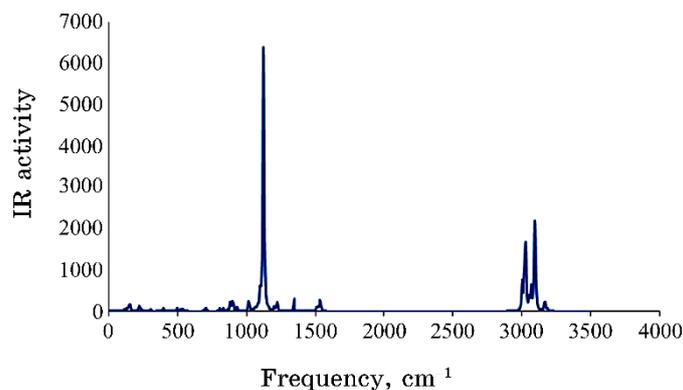


Fig. 4. IR spectra of PEO–CuO–In₂O₃ structure.

owing to the moving electrons from valence level to the conduction band at these energies; hence, the increase in absorption is due to the increase in a number of charges' carriers [21–24].

Table 1 represents the comparison between the E_g values for the PEO and PEO–CuO–In₂O₃ structures. From the results, the energy gap calculated decreases with increasing the number of atoms.

Figures 7 and 8 illustrate the 3D distribution of HOMO and LUMO for the studied composites.

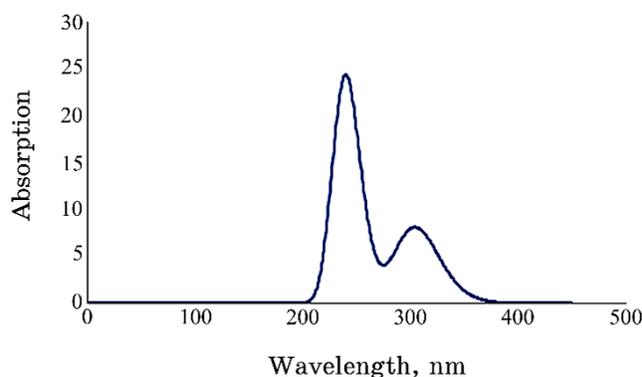


Fig. 5. UV–Vis spectrum for PEO structure.

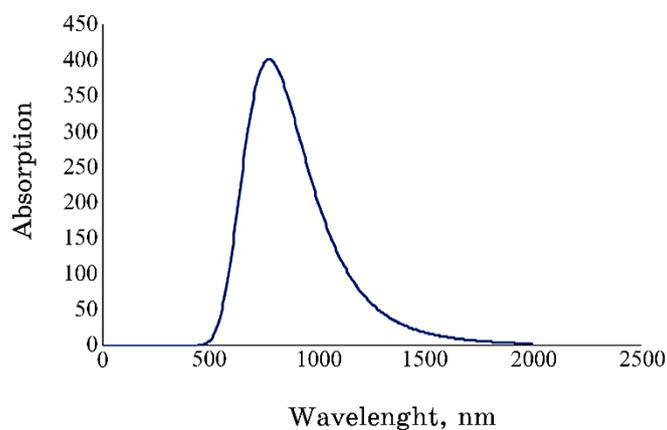


Fig. 6. UV–Vis spectrum for PEO–CuO–In₂O₃ structure.

TABLE 1. The values of energy gap (in eV) of the studied structures.

PEO structure			PEO–CuO–In ₂ O ₃ structure		
E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	E_g , eV	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	E_g , eV
-6.7995	1.2679	8.0674	-4.4850	-2.1327	2.3523

Table 2 shows the energies (in a.u.) and some electronic properties of the PEO and PEO-CuO-In₂O₃ structures calculated at the same level of theory. These properties are including IE , EA , E_N , η and ω .

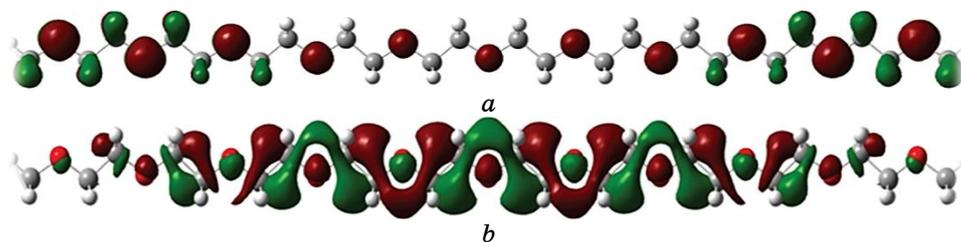


Fig. 7. The distribution of HOMO (up) and LUMO (down) for PEO.

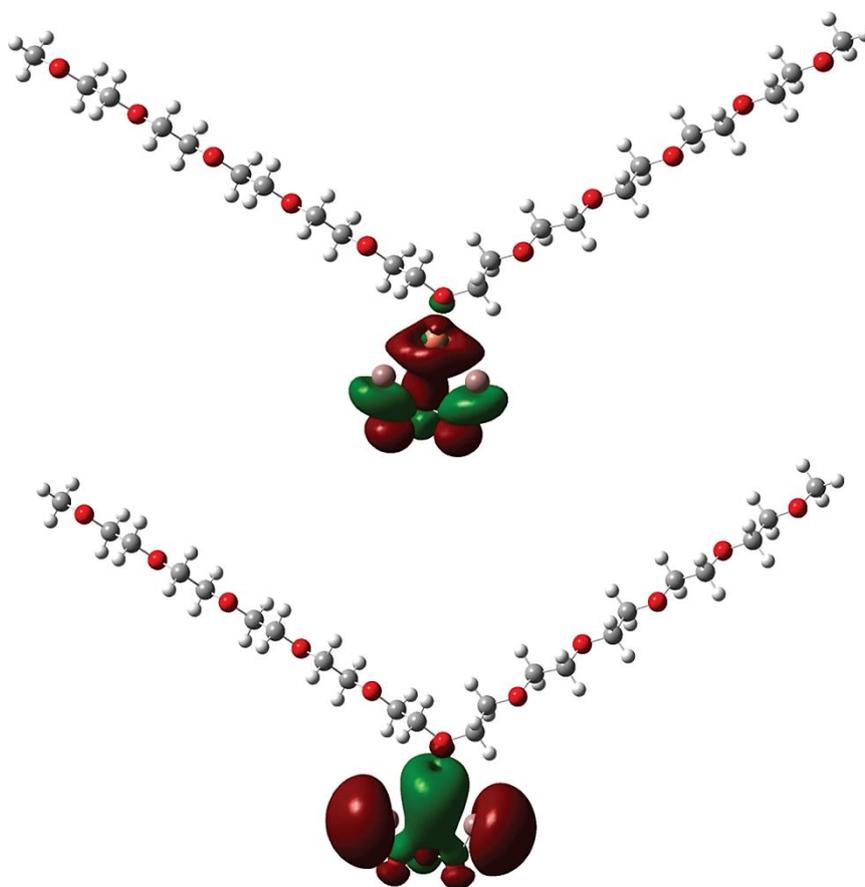
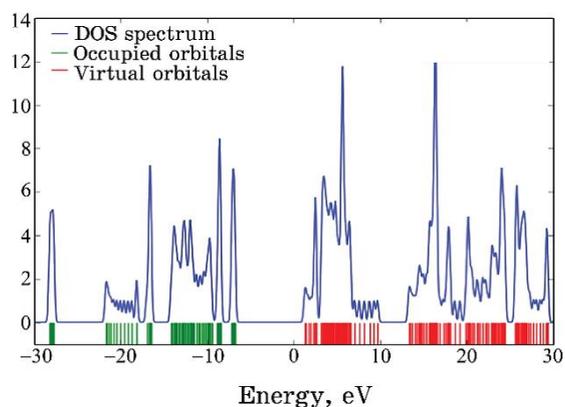
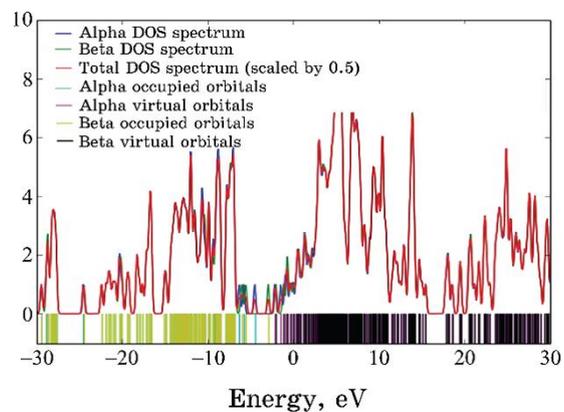


Fig. 8. The distribution of HOMO (up) and LUMO (down) for PEO-CuO-In₂O₃ structure.

TABLE 2. Electronic properties' values (in eV) for the structures.

Property	PEO	PEO-Cu-In ₂ O ₃ composites
Cohesive energy	-4.7379	-16
Total energy	-1692.8063	-2119.8614
Ionization potential	6.7995	4.4850
Electron affinity	-1.2679	2.1327
Electronegativity	2.7658	3.3088
Chemical hardness	4.0337	1.1761
Chemical softness	0.1239	0.4251
Chemical potential	-2.7658	-3.3088
Electrophilicity	0.9482	4.6544
Dipole moment (Debye)	1.6673	5.5244

**Fig. 9.** DOS of PEO structure.**Fig. 10.** DOS of PEO-CuO-In₂O₃ structure.

Density of states (DOS) for the PEO and PEO–CuO–In₂O₃ structures *versus* energy levels were calculated by employing the DFT–B3LYP/SDD level as presented in Figs. 9 and 10. From DOS spectrum, the charge density is low in occupied orbital and high in virtual orbital for pure, O- and H-substituted In₂O₃ structures. As shown, the PEO–CuO–In₂O₃ composite has a doublet state, while the others have a singlet state. In this case, the degeneracies of unoccupied molecular orbitals are more than for the occupied molecular orbitals. The bonds are mainly formed by hybridization between the O_{PEO} orbital and the CuO and In₂O₃ orbitals.

4. CONCLUSIONS

This paper includes design of novel PEO–CuO–In₂O₃ structures. The structure, optical and electronic properties as well as optimized geometry for the PEO–CuO–In₂O₃ structures were studied. The density functional theoretical methodology has been proved its validity in calculating the geometrical parameters for the PEO–CuO–In₂O₃ structures. The energy gap of PEO–CuO–In₂O₃ is equal to 2.352 eV that makes it suitable for different optoelectronics devices. The total cohesive energy (absolute value) increases with adding the CuO–In₂O₃. The results show that the PEO–CuO–In₂O₃ structures can be used in various low-cost, high corrosion resistance, lightweight and flexible-optoelectronics applications.

REFERENCES

1. S. K. Sharma, J. Prakash, K. Sudarshan, D. Sen, S. Mazumder, P. K. Pujari, *Macromolecules*, **48**, No. 16: 5706 (2015).
2. S. M. Hosseinpour-Mashkani, M. Maddahfar, and A. Sobhani-Nasab, *South African Journal of Chemistry*, **70**: 44 (2017).
3. R. T. Abdulwahid, O. G. Abdullah, S. B. Aziz, S. A. Hussein, F. F. Muhammad, and M. Y. Yahya, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, No. 11: 12112 (2016).
4. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
5. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 1: 71 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695
6. J. Spěvák, J. Brus, and J. Dybal, *Solid State Ionics*, **176**, Nos. 1–2: 163 (2005).
7. T. L. D. Silva, F. P. D. Araujo, E. C. D. Silva Filho, M. B. Furtini, and J. A. Osajima, *Materials Research*, **20**: 872 (2017).
8. S. B. Wang, C. H. Hsiao, S. J. Chang, K. T. Lam, K. H. Wen, S. J. Young, S.-Chao Hung, and B. R. Huang, *IEEE Sensors J.*, **12**, No. 6: 1884 (2011).
9. A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>

10. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
11. 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)
12. 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)
13. J. Kohanoff and N. I. Gidopoulos, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry* (Eds. S. Wilson, P. F. Bernath, and R. McWeeny) (Wiley: 2003), Vol. 2, Pt. 5, p. 532.
14. K. Sadasivam and R. Kumaresan, *Computational and Theoretical Chemistry*, **963**, No. 1: 227 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.10.025>
15. F. L. Riley, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, No. 2: 245 (2000).
16. V. M. Bermudez, *Surface Science*, **691**: 121511 (2020).
17. S. X. Tao, A. M. Theulings, J. Smedley, and H. van der Graaf, *Diamond and Related Materials*, **58**: 214 (2015).
18. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
19. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
20. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: 1659 (2019); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590)
21. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
22. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
23. 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>
24. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>

PACS numbers: 42.79.Ek, 71.15.Nc, 71.20.Rv, 78.30.Jw, 78.40.Me, 78.67.Sc, 81.07.Pr

Exploring the Optical, Electronic and Thermal Characteristics of (PEO/Cu/Ag/H₂O) New Nanostructures to Use in Solar Collectors

Hind Ahmed and Ahmed Hashim

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

The present paper aims to design of new (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructures to use it in solar collectors with high dispersion of metallic particles, good solar energy absorption and high corrosion resistance. The theoretical method of DFT offers nanostructures and energies. The structural stability and electronic properties of the nanostructures are studied in relations of the calculated energy, ionization potentials, HOMO–LUMO gap, and electron affinity. A dipole moment of (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructures is also determined. The results show that the (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructures have good structure, optical, electronic and thermal properties. The PEO–Cu–Ag–H₂O nanostructures have high absorption of solar energy at wavelength in a range 200–350 nm. Finally, the results indicate that PEO–Cu–Ag–H₂O structures may be used in renewable energy field for solar collectors.

Дану роботу спрямовано на розробку нових наноструктур (PEO–Cu–Ag–H₂O) для використання їх у сонячних колекторах з високою дисперсністю металевих частинок, хорошим поглинанням сонячної енергії та високою корозійною стійкістю. Теоретичний метод ТФГ пропонує наноструктури та енергії. Вивчаються структурна стійкість та електронні властивості наноструктур стосовно розрахункової енергії, потенціалів йонізації, щілини HOMO–LUMO та спорідненості електронів. Також визначено дипольний момент наноструктур (PEO–Cu–Ag–H₂O). Результати показують, що наноструктури (PEO–Cu–Ag–H₂O) мають хороші структурні, оптичні, електронні та теплові властивості. Наноструктури PEO–Cu–Ag–H₂O мають високе поглинання сонячної енергії на довжині хвилі в діапазоні 200–350 нм. Нарешті, результати вказують на те, що структури PEO–Cu–Ag–H₂O можуть використовуватися у сфері відновлюваної енергії для сонячних колекторів.

Key words: PEO, copper, solar collectors, polarizability, absorption, electronic properties.

Ключові слова: поліетиленоксид, мідь, сонячні колектори, поляризованість, вбирання, електронні властивості.

(Received 12 June, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymers are versatile materials that have certain unique properties such as low density, flexibility, toughness, easy processability, and low conductivity. However, these properties are still inadequate for efficient industrial applications. Hence, continuous research efforts are in progress to develop new polymeric materials with advanced properties. The desired properties can be obtained by adding filler (organic and inorganic materials) to the polymer matrix. Common fillers such as metal particles, silica, carbon black, *etc.* require high filler loading. High filler loading increases the cost of composites along with challenging processability. Nowadays, nanofillers are incorporated in polymer matrixes to introduce desired properties with low filler loading [1]. Polyethylene oxide (PEO) can be considered as a semi-crystalline polymer with both amorphous and crystalline phases. The PEO can be distinguished through its high thermal and chemical stability, high viscosity, and non-ionic, heat formative, good water-solubility properties. PEO can also be identified through its flocculent thickening sustained-release lubrication that disperses fibres and retains water. Polyethylene oxide is a simple copolymer matrix that has enteric contacts [2].

The PEO is one of the flocculating systems, which is more effective than charged polymers in highly contaminated closed systems[3]. Metals' nanostructures have been paid much attention in the development of sensing devices due to their divergent physical and chemical properties [4]. Gaussian 03 program (computer software, which is capable of predicting many properties of molecules and reactions, including the molecular energies and structures) [5] is used to make the calculation. This paper aims to design of new (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures to use it in solar collectors.

2. THEORETICAL PART

Energy gap refers to energy difference between the (HOMO) and (LUMO) according to the Koopmans' theorem [6]:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}; \quad (1)$$

here, E_{gap} indicates the energy gap; E_{LUMO} and E_{HOMO} are denoting the energies of HOMO and LUMO in consecution.

Ionization energy is expressed in units of electron-volt (eV) by the equation [7]:

$$I_E = -E_{HOMO}. \quad (2)$$

Electron affinity can be determined by the relation [6]:

$$E_A = -E_{LUMO}. \quad (3)$$

One of the global quantities is chemical potential, which is given by the equation [8]:

$$\mu \approx \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \approx -\frac{1}{2}(I_E + E_A). \quad (4)$$

Chemical hardness is the resistance of species to lose electrons. It can be calculated as follows [9]:

$$H = (I_E - E_A)/2. \quad (5)$$

Chemical softness is the inverse with hardness [10]:

$$S = \frac{1}{2H}. \quad (6)$$

Electrophilicity can be defined as a measure of energy lowering due to maximal electron-flow between donor and acceptor [11]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2H}. \quad (7)$$

R. Mulliken defined electronegativity as the average of the ionization energy and electron affinity as follows [10]:

$$E_N = -(I_E + E_A)/2. \quad (8)$$

The polarizability is calculated by the following equation [12, 13]:

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2. \quad (9)$$

There are many studies on properties of nanostructures to employ them in various applications and fields like electronics and optoelectronics [14–33], sensors [34–39], antibacterial agents [40–42], optical fields [43–47], bioenvironmental and radiation shielding fields [48–54], and thermal energy storage [55–56].

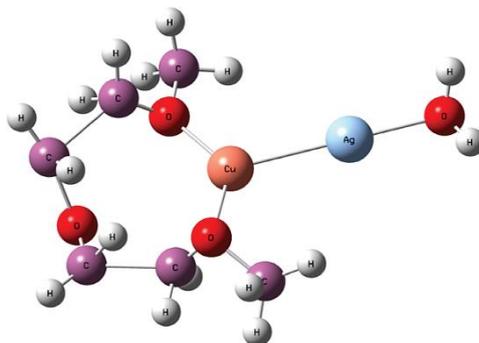


Fig. 1. Optimization of (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructure.

TABLE 1. Average lengths of bond (in Å) and the angles in degree.

Measurements	Optimization parameters	Values
Bonds, Å	(C-C)	2.489
	(C-O)	1.497
	(C-H)	1.096
	(O-H)	0.973
	(Cu-O)	1.801
	(Ag-O)	2.238
Angles, deg.	(C-C-C)	122.136
	(H-O-H)	112.792
	(O-Cu-O)	172.018
	(Cu-O -Ag)	108.274

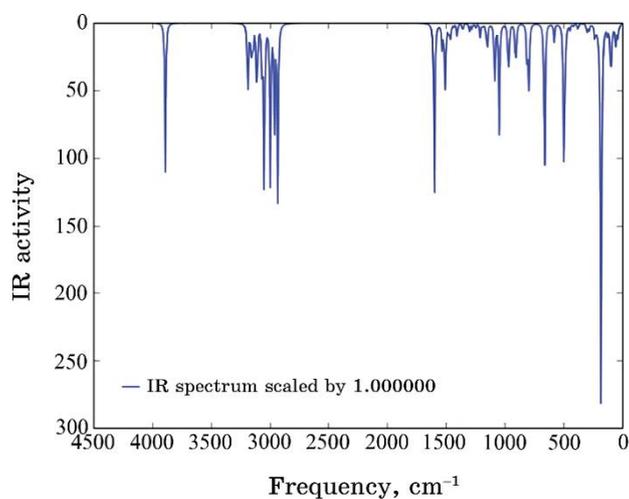


Fig. 2. IR spectra of the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the relaxation of the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures, in which the optimized structure of the molecule is the structure at minimum energy, and it is performed by finding the first derivative of the energy with respect to distance between different atoms.

Table 1 represents the standard orientation of all atoms in the molecule. The bonds values in present work are in a well agreement with Refs. [3, 57, 58].

Figure 2 shows the IR spectrum of the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures obtained using DFT. It has been found that the strong peak observed at 300 cm⁻¹ is attributed to the H₂O molecule and Cu-Ag bond.

In Raman spectrum, a different is observed in the molecules' polarization. Namely, interactions of ultraviolet or visible photons with vibrations of molecular bonds, losing or gaining parts of its energy, thereby, produce the spectra [59].

Figure 3 represents the Raman spectrum of the PEO-Cu-Ag-H₂O nanostructures. Raman spectrum intensities depend on the probability that photon with exacting wavelength will be absorbed.

Figure 4 gives the UV-Vis spectrum of the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures. It is dependent on the molecule electronic structure. The results of UV-Vis spectrum for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures are found from the B3LYP-TD/LanL2DZ method integrating the wavelength, excitation energy, oscillator strength and electronic transition.

Table 2 gives the energy gap for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures. The energy gap did not only decide the path of interactions of molecule with other species, but also helps to illustrate the kinetic stability and chemical reactivity of the molecules like in metal complexes.

Figure 5 represents the 3D distribution of LUMO and HOMO for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures. The idea of HOMO-LUMO clearly characterizes the electron cloud in the virtual and occupied orbitals.

Figure 6 represents the distribution of electrostatic potential surfaces (EPS) for the PEO-Cu-Ag-H₂O nanostructures intended from the total self-consistent field. EPS distributions for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures are caused by repulsive forces or attracting regions around each structure. Mostly, the EPS for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures in each molecule determine the high electronegativity of oxygen atoms (3.5 eV), which are dragged toward the negative charges positions.

Table 3 represents the results for the ground state energy and

several electronic characteristics of (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures calculated at the same level of theory. These characteristics are including the I_E , E_A , E_N , H and ω .

Table 4 shows the average polarizability α_{ave} (9) and its components for the PEO-Cu-Ag-H₂O nanostructures.

Density of states of the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures as a function of energy levels was calculated by employing the DFT-B3LYP/LanL2DZ level of theory.

Figure 7 shows the degenerated states as a function of energy

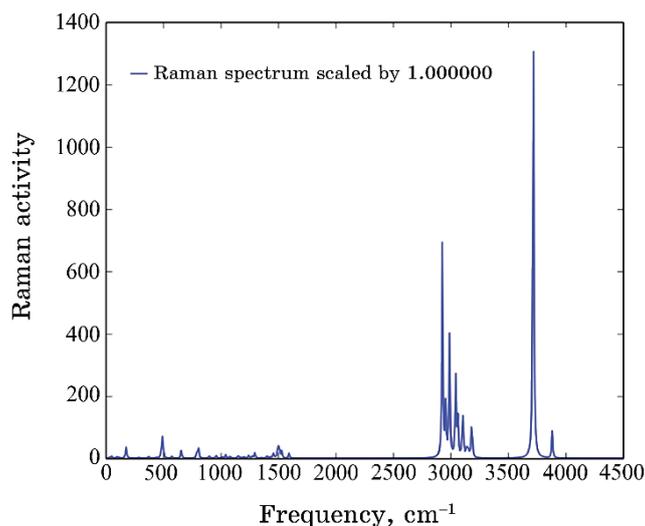


Fig. 3. Raman intensities of the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures *versus* vibration frequency.

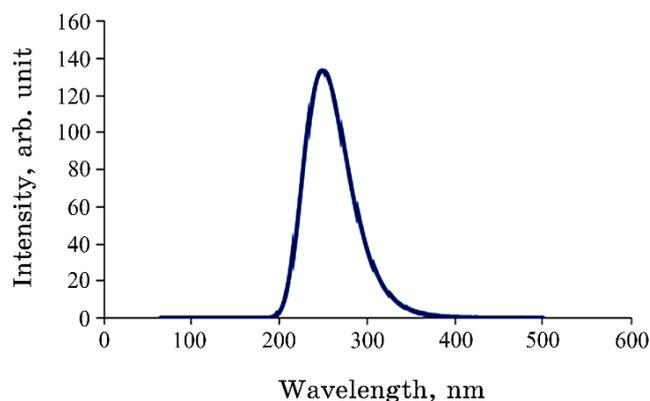


Fig. 4. UV-Vis spectrum for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures.

levels for the studied nanostructures. This degeneracy is caused by the existence of the new-type atoms that leads to varying the bond lengths and angles or changing the geometry of the structure.

Table 5 illustrates the thermal internal energy E_{th} , specific heat

TABLE 2. Energy gap of (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructure.

PEO-Cu-Ag-H ₂ O nanostructures		
E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	E_{gap} , eV
-8.293	-2.445	5.848

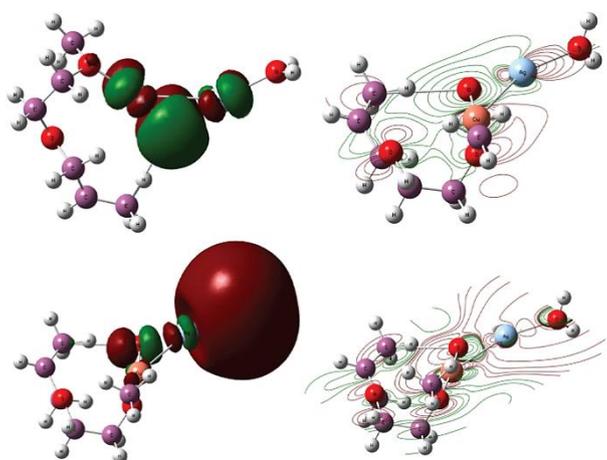


Fig. 5. The HOMO (up) and LUMO (down) distribution for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures.

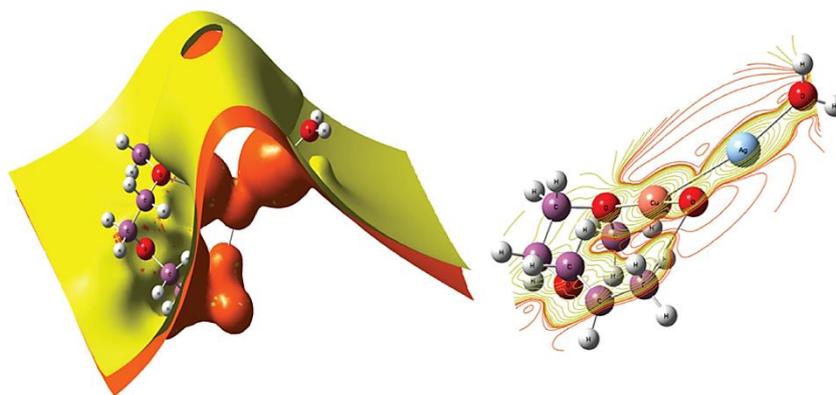


Fig. 6. Electrostatic potential surface distribution for the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures.

TABLE 3. Electronic characteristics of (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructure.

Property PEO–Cu–Ag–H ₂ O nanostructures	(in a.u.)
Total energy	-880.377
Ionization potential	8.293
Electron affinity	2.445
Electronegativity	5.369
Chemical hardness	2.924
Chemical softness	0.170
Chemical potential	-5.369
Electrophilicity	4.929
Dipole moment (Debye)	6.446

TABLE 4. The polarizability α_{ave} and its components for the PEO–Cu–Ag–H₂O nanostructures.

Polarizability, a.u.			
α_{xx} , a.u.	α_{yy} , a.u.	α_{zz} , a.u.	α_{ave} , a.u.
197.616	140.996	112.561	150.391

C_v and entropy S_{th} for the PEO–Cu–Ag–H₂O nanostructures calculated on the same level of theory. These properties are including all the electronic, translational, rotational, vibrational and total thermal properties.

4. CONCLUSIONS

In present work, for first time, the design of the (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructures and the investigation of their structure, electronic, optical and thermal properties have been investigated to use them in solar collectors with high dispersion of metallic particles, good solar-energy absorption and high corrosion resistance. With the assistance of DFT methods, a good relaxation of the (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructures is obtained. The results show that the (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructures have good structure, optical, electronic and thermal properties. The results of the IR spectra calculations show that the water molecule is adsorbed on the surface of the (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructure without any chemical reaction with it. The (PEO–Cu–Ag–H₂O) nanostructure has high absorption of solar energy at wavelength ranged from 200 to 350 nm. Energy gap is a useful inherent property. In hard molecule with a large energy gap, its electron density is changed more hardly than in soft

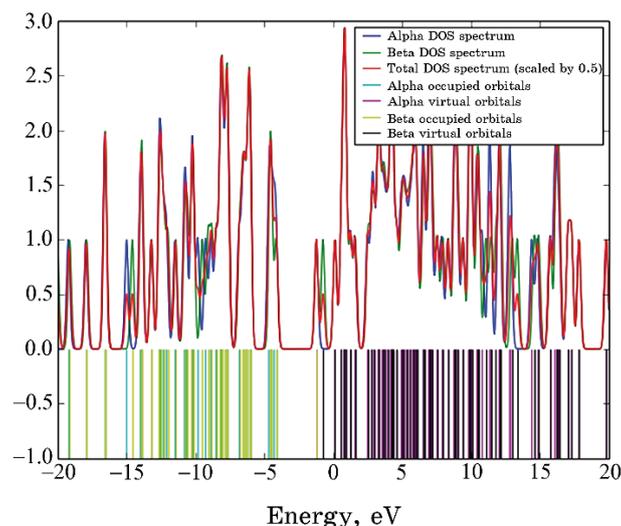


Fig. 7. DOS of (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructure.

TABLE 5. E_{th} , C_v and S_{th} of the (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures.

Thermal corrections (Hartree/particle)			
	E_{th} , kCal/mole	C_v , Cal/(mole·K)	S_{th} , Cal/(mole·K)
Electronic	0.000	0.000	1.377
Translational	0.889	2.981	43.470
Rotational	0.889	2.981	33.453
Vibrational	143.890	56.661	76.733
Total	145.668	62.623	155.033

molecule. Finally, the results indicate that (PEO-Cu-Ag-H₂O) nanostructures may be use in renewable energy field for solar collectors.

REFERENCES

1. R. A. Qazi, R. Khattak, L. A. Shah, R. Ullah, M. S. Khan, M. Sadiq, M. M. Hessian, and Z. M. El-Bahy, *Nanomaterials*, **11**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11102625>
2. M. O. Farea, A. M. Abdelghany, and A. H. Oraby, *RSC Adv.*, **10**, Iss. 62: 37621 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0RA07601E>
3. R. Gaudreault, M. A. Whitehead, T. G. van de Ven, *7th International Paper and Coating Chemistry Symposium (June 10–12, 2009, Hamilton, Canada)*, p. 263.
4. P. Singh and S. K. Shukla, *Surfaces and Interfaces*, **18**: 100410 (2020);

- <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100410>
5. M. J. Frisch and F. R. Clemente, *Gaussian 09, Revision A. 01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zhe.
 6. H. M. Kampen, H. Méndez, and D. R. T. Zahn, *Technische Universität Chemnitz, Institut für Physik*, (1999), vol. 28, p. 1; https://www.tu-chemnitz.de/physik/HLPH/publications/p_src/438.pdf
 7. K. Sadasivam and R. Kumaresan, *Computational and Theoretical Chemistry*, **963**, No. 1: 227 (2011).
 8. O. A. Kolawole and S. Banjo, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **10**, No. 1: 136 (2018).
 9. P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press: 2011); http://sutlib2.sut.ac.th/sut_contents/H96900.pdf
 10. V. Subramanian, *Quantum Chemical Descriptors in Computational Medicinal Chemistry for Chemoinformatics* (Central Leather Research Institute: Chemical Laboratory: 2005); https://scholar.google.com/scholar?hl=ar&as_sdt=0%2C5&q=Subramanian%2C+V.+%282005%29.+Quantum+Chemical+Descriptors+in+Computational+Medicinal+Chemistry+for+Chemoinformatics.+Central+Leather+Research+Institute%2C+Chemical+Laboratory%2C+0-0000&btnG=
 11. L. Shenghua, Y. He, and J. Yuansheng, *International Journal of Molecular Sciences*, **5**, No. 1: 13 (2004); <https://doi.org/10.3390/i5010013>
 12. A. J. Camargo, K. M. Honório, R. Mercadante, F. A. Molfetta, C. N. Alves, A. B. da Silva, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14**, No. 5: 809 (2003); <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000500017>
 13. P. Udhayakala and T. V. Rajendiran, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, **2**, No. 1: 172 (2011); <http://dx.doi.org/10.4236/ojmetal.2014.44009>
 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, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 16. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
 17. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021); <https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
 18. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 19. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
 20. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 185 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w>
 21. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **21**: 550 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020->

00210-2

22. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
23. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
24. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
25. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
26. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
27. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
28. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
29. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
30. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
31. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
32. Hind Ahmid Mohammed Roof, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: 1659 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590
33. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
34. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
35. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific and Technology Research*, **8**, No. 11: 1014 (2019).
36. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
37. 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>
38. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1963**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1963/1/012005
39. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
40. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580
41. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
42. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
43. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637(2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>

44. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593
45. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
46. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
47. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
48. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
49. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
50. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 364 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
51. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
52. 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>
53. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
54. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
55. A. S. Shareef, F. R. Lafta, A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific and Technology Research*, **8**, No. 11: 1041 (2019).
56. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323
57. M. V. Bay, N. K. Hien, H. K. Thanh, P. C. Nam, D. T. Quang, *Hue University Journal of Science: Natural Science*, **129** (1D): 15 (2020).
58. M. Jurić, K. Molčanov, A. Šantić, and I. Lončarić, *Inorg. Chem.*, **59**, Iss. 24: 18078 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02548>
59. Peter J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* (Elsevier Inc.: 2013); https://books.google.iq/books?id=bMgpDwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ar&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.66.Sq, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.Bt

Enhanced Optical Absorption and Low Energy Gap of SiC-Nanostructure-Doped PVA/PVP Blend

Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim

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

In present work, films of polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone/SiC (PVA/PVP/SiC) nanostructures are fabricated. The optical absorption is determined to use in different optical approaches. The results show that the absorbance of PVA/PVP is increased, while the transmittance is decreased with an increase in the SiC nanoparticles' concentration. The PVA/PVP/SiC nanostructures have higher absorption at high photon energy. The energy gap of PVA/PVP is decreased, when the SiC nanoparticles' concentration increases. Finally, the results on optical characteristics indicate that the PVA/PVP/SiC nanostructures can be considered as promising materials for optical fields.

У даній роботі виготовляються плівки наноструктур полівініловий спирт/полівінілпіролідон/SiC (ПВА/ПВП/SiC). Оптичне вбирання визначено для використання в різних оптичних підходах. Результати показують, що вбирання ПВА/ПВП збільшується, тоді як пропускання зменшується зі збільшенням концентрації наночастинок SiC. Наноструктури ПВА/ПВП/SiC мають більш високу абсорбцію за високої енергії фотона. Енергетична щільність ПВА/ПВП зменшується, коли концентрація наночастинок SiC збільшується. Нарешті, результати за оптичними характеристиками вказують на те, що наноструктури ПВА/ПВП/SiC можна розглядати як перспективні матеріали для оптичних сфер застосування.

Key words: nanostructures, SiC, polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone, absorbance, energy gap.

Ключові слова: наноструктури, SiC, полівініловий спирт/полівінілпіролідон, вбирання, енергетична щільність.

(Received 12 June, 2022)

1. INTRODUCTION

Blending polymer fabrication 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 [1]. Polymer nanocomposite materials have been receiving a lot of attention lately because of the expanded range of applications that these hybrid materials can be used. It is widely documented that polymers, as dielectric materials, are good host matrices for nanoparticles, and that this is true for both metal and ceramic nanoparticles. While doing so, these embedded particles within the polymer matrix also influence the physical properties of the host. In particular, polymer ceramic hybrid composites are promising functional materials in a variety of disciplines, demonstrating useful optical, electrical, thermal, mechanical, and antibacterial characteristics [2]. Nanocomposites based on blending polymers with inorganic nanoparticles have attracted much attention owing to their projected extraordinary thermal, optical, electrical, and antibacterial properties. The motivation for using inorganic materials stems from their high thermal stability, good electrical properties and high refractive index [3].

Silicon carbide (SiC) is one of the main commonly utilized non-oxide ceramics for a lot of industrial fields relating to its attention the elevated temperature characteristics like good strength, excellent hardness, and elevated resistance for thermal shock and wear. It also has a good resistance for chemical oxidation. The performance of SiC under such great conditions is projected to allow major enhancement to a multiplicity of fields. SiC nanostructures have exposed to display superior characteristics compare to the SiC bulk. It also demonstrates the potential fields in UV photodetectors and diodes relating to a higher efficiency for light emission [4].

Polyvinyl alcohol (PVA) was used during the second half of the 20th century. PVA is an artificial polymer with band gap of 5.1 eV, refractive index of 1.48, and dielectric constant of 2.44. PVA has been applied in the industrial, commercial, medical, and food sectors. It has been used to produce surgical threads, paper products, and food packaging materials. PVA has attracted considerable attention due to its attractive film-forming, good processability, biocompatibility, and good chemical resistance. This polymer is widely used for blending with other polymer compounds such as biopoly-

mers and other polymers with hydrophilic properties. The addition of an inorganic material to the polymeric matrix is advantageous to enhance further the chemical, structural, and physical properties. PVA has hydroxide (OH) groups arranged regularly from one side of the plane to another, thus, providing interchain hydrogen-bond networks. Consequently, PVA polymers can be utilized in photovoltaic and optoelectronic devices [5].

Polyvinyl pyrrolidone (PVP) is a conjugated polymer that plays an important role in electrical conductive materials, environmental stability, and processing [6].

PVP and PVA are considered the famous and desired polymers as perfect and operative binders in the production of optical responsive materials employed in the designing of sensor systems, optoelectronics, and organic electronic systems [7].

This paper aims to prepare of PVA/PVP/SiC nanostructures to use in different optical fields.

2. MATERIALS AND METHODS

The films of PVA/PVP/SiC nanostructures were prepared by using casting method. The blend of PVA/PVP with ratio of 77% PVA:23% PVP was prepared by dissolving of 1 gm in 30 ml distilled water. The SiC nanoparticles (NPs) were added to the blend solution with different concentrations: 0.5%, 1%, 1.5%. The optical properties of PVA/PVP/SiC nanostructures' films were measured by using spectrophotometer (UV-1800A-Shimadzu).

The absorption coefficient (α) is given by [8]:

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

where A is the absorbance and d is the thickness of sample.

The energy gap is calculated by [9]:

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = C(h\nu - E_g), \quad (2)$$

where C is the constant, $h\nu$ is the photon energy, E_g is the energy gap; $m = 2$ or 3 for allowed and forbidden indirect transitions, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Absorption spectroscopy is an analytical technique for studying the interactions between electrons in the composite film materials and radiation that can be interpreted through variations in the absorp-

tion spectra.

Figures 1 and 2 show the performance absorbance and transmittance spectra for the PVA/PVP/SiC nanostructures with photon wavelengths. As shown in these figures, the absorbance reduces, while the transmittance increases, with increase in the photon wavelength. The absorbance of PVA/PVP increases, while the transmittance decreases, with an increase in the SiC NPs' concentration that may be due to in-

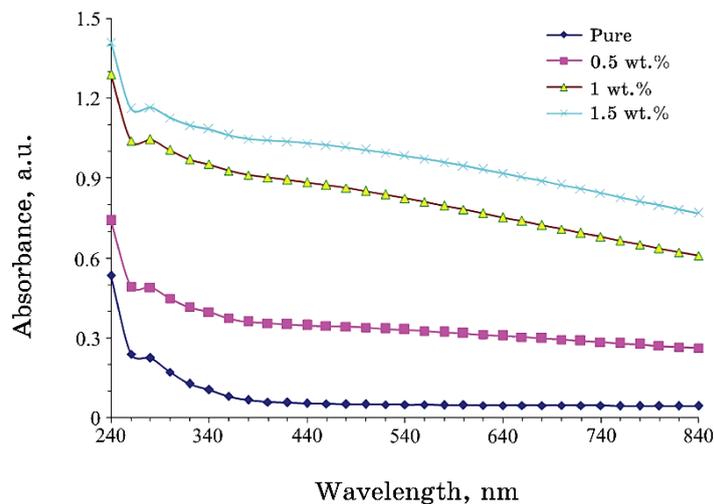


Fig. 1. Behaviour of absorbance for the PVA/PVP/SiC nanostructures with photon wavelength.

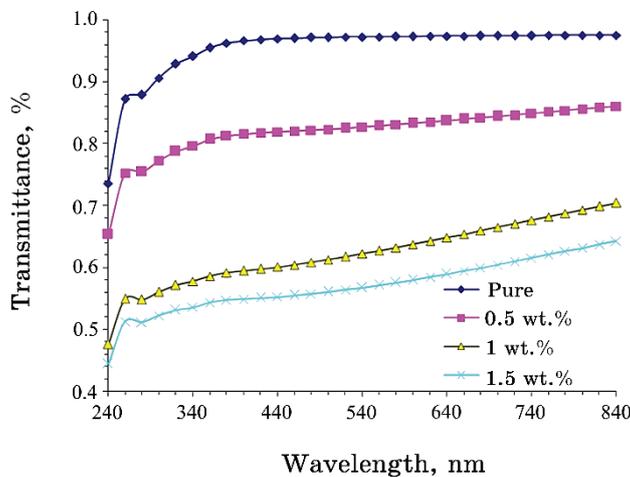


Fig. 2. Transmittance variation for the PVA/PVP/SiC nanostructures with photon wavelength.

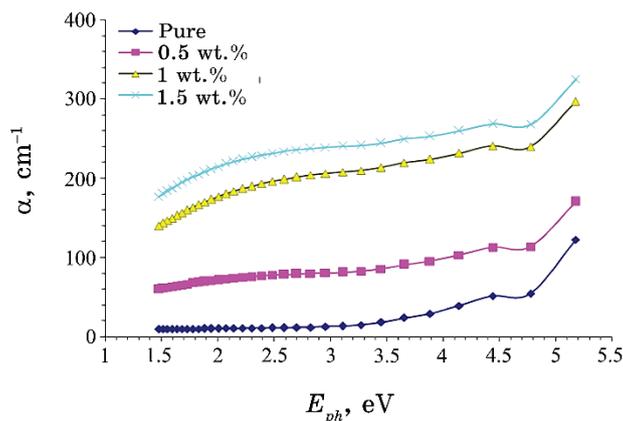


Fig. 3. Effect of SiC NPs’ concentration on absorption coefficient of PVA/PVP blend.

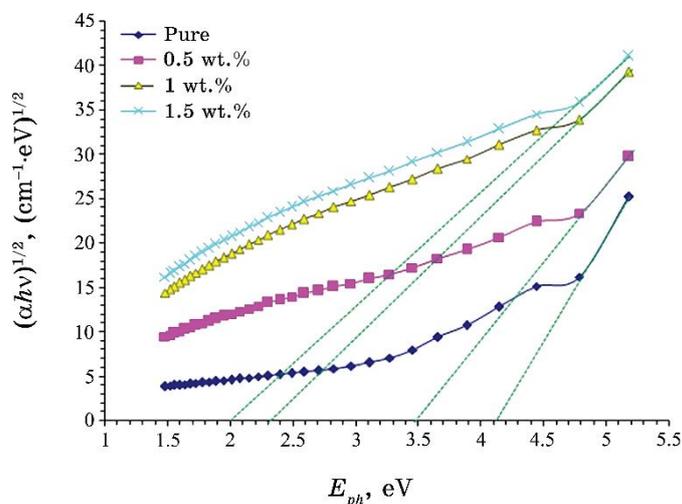


Fig. 4. Energy gap of the PVA/PVP/SiC nanostructures for allowed indirect transition.

crease in the density of charge carriers [10–17].

The effect of SiC NPs’ concentration on absorption coefficient of PVA/PVP is shown in Fig. 3. The α values of PVA/PVP increases, when the SiC NPs’ concentration increases. The values of $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$, and this means that the transition is indirect. The increase in α values may be related to the significant decrease in the interband transitions [18].

Figures 4 and 5 show the energy gaps of PVA/PVP/SiC nanostruc-

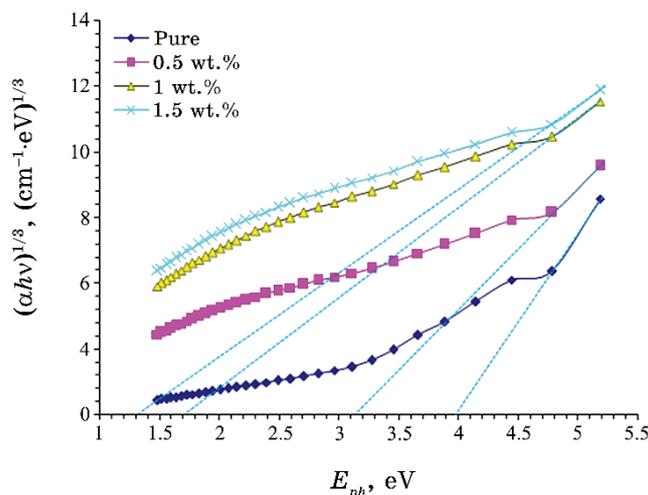


Fig. 5. Energy gap of PVA/PVP/SiC nanostructures for forbidden indirect transition.

tures for the allowed and forbidden indirect transitions, respectively. As shown in these figures, the energy gap of PVA/PVP decreases for both allowed and forbidden indirect transitions with an increase in the SiC NPs' concentration. This decrease in the optical band gap is an indicator of the change in the structure of the polymer matrix and is associated with the creation of localized states inside the band gap [19–24].

4. CONCLUSIONS

Films of PVA/PVP/SiC nanostructures were fabricated by using casting method to use in different optical approaches. The results indicate that the absorbance of PVA/PVP is increased, while the transmittance is decreased, with an increase in the SiC NPs' concentration. The PVA/PVP/SiC nanostructures have high absorption in UV-region. The energy gap of PVA/PVP is reduced with an increase in the SiC NPs' concentration. The final results for the optical characteristics show that the PVA/PVP/SiC nanostructures may be considered as promising materials for optical applications.

REFERENCES

1. M. O. Farea, A. M. Abdelghany, and A. H. Oraby, *RSC Adv.*, **10**: 37621 (2020); doi:10.1039/d0ra07601e
2. A. S. El-Deeb, M. M. A. Kader, G. M. Nasr, M. A. Ahmed, and E. O. Taha,

- Eng. Proc.*, **11**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/ASEC2021-11172>
3. A. A. Bani-Salameh, A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, I. A. Qattan, and I. A. Aljarrah, *Polymers*, **13**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13071158>
 4. K. W. Mas'udah, M. Diantoro, and A. Fuad, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series.*, **1093**: 1 (2018); [doi:10.1088/1742-6596/1093/1/012033](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012033)
 5. A. Alsaad, A. R. Al Dairy, A. Ahmad, I. A. Qattan, S. Al Fawares, and Q. Al-Bataineh, *Crystals*, **11**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/cryst11020099>
 6. D. Harinkhere, N. Karma, K. K. Choudhary, and N. Kaurav, *Materials Today: Proceedings*, **1** (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.206>
 7. H. E. Ali, M. Abdel-Aziz, A. M. Ibrahim, M. A. Sayed, H. S. M. Abd-Rabboh, N. S. Awwad, H. Algarni, M. Shkir, and M. Y. Khairy, *Polymers*, **14**: 1 (2022); <https://doi.org/10.3390/polym14091741>
 8. L. H. Gaabour, *Optics and Photonics Journal*, **10**: 197 (2020); <https://doi.org/10.4236/opj.2020.108021>
 9. A. Atta, M. M. Abdelhamied, A. M. Abdelreheem, and M. R. Berber, *Polymers*, **13**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13081225>
 10. A. F. Al-Shawabkeh, Z. M. Elimat, and K. N. Abushgair, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **1** (2021); [doi:10.1177/08927057211038631](https://doi.org/10.1177/08927057211038631)
 11. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 9: 2192 (2011).
 12. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
 13. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3877](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3877)
 14. F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and Hi. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, No. 9: 439 (2013).
 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. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
 17. 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).
 18. A. M. Alsaad, A. A. Ahmad, I. A. Qattan, A.-R. El-Ali, S. A. Al Fawares, and Q. M. Al-Bataineh, *Polymers*, **13**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13111715>
 19. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **519**: 1 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028>
 20. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
 21. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
 22. A. Hashim, *J Mater Sci: Mater Electron*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
 23. A. Hashim, *Opt Quant Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 24. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: 1659 (2019); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590)

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.37.Ps, 78.20.Ci, 78.67.Bf, 81.07.Nb, 82.80.Pv

Synthesis and Characterization of Polyfurfural Nanoparticle

Ahmad Al-Hamdan¹, Ahmad Al-Falah^{1,2}, Fawaz Al-Deri¹,
Ali Alasmi³, Joumaa Merza^{3,4}, Mirna Jabbour⁵, and Waed Abodaboos⁵

¹*Department of Chemistry,
Damascus University,
Damascus, Syria*

²*Faculty of Pharmacy,
Arab International University (AIU),
Damascus, Syria*

³*Department of Chemistry,
Albaath University,
Homs, Syria*

⁴*Faculty of Dentist,
Arab Private University for Science and Technology,
Homs, Syria*

⁵*Faculty of Pharmacy,
Damascus University,
Damascus, Syria*

In this paper, polyfurfural is synthesized by hydrochloric acid as catalyst in ethanol. The resulting polymer is characterized by FT/IR, EDS and XPS to determine the polymer structure. By SEM, the morphology of resulting polymer is studied. As found, the polymer consists of globule particles, which clump together and form clusters with average size of about 700 nm. Globule particles are composed of small spherical particles with an average size of 18.6 nm. Polymer thin film is fabricated by anchoring on glass; thin film has rough surface ($Rms = 2.12 \pm 0.3$ nm) and nanoparticles size of 17.8 nm. Based on x-ray diffraction, the crystallization ratio and the nanocrystals' size (7.42 nm) are calculated. A new method for the determining nanoparticle size from x-ray diffraction data is proposed. The particle size is of 16.18 nm that is less than the size specified by SEM or AFM.

У даній роботі поліфурфурол синтезується соляною кислотою як каталізатором в етанолі. Одержаний полімер характеризується інфрачервоною спектроскопією на основі перетвору Фур'є, енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією та рентгенівською фотоелектронною

спектроскопією для визначення структури полімеру. Сканувальною електронною мікроскопією вивчається морфологія одержуваного полімеру. Як виявилось, полімер складається з частинок глобули, які злипаються в купу й утворюють скупчення із середнім розміром близько 700 нм. Частинки глобул складаються з дрібних сферичних частинок із середнім розміром у 18,6 нм. Полімерна тонка плівка виготовляється шляхом прикріплення на склі; тонка плівка має шерстку поверхню (із середнім квадратичним значенням відхилень висоти профілю від середньої лінії $Rms = 2,12 \pm 0,3$ нм) і наночастинки розміром у 17,8 нм. На основі дифракції рентгенівського випромінення розраховуються коефіцієнт кристалізації та розмір нанокристалів (7,42 нм). Запропоновано новий метод визначення розміру наночастинок за даними дифракції рентгенівського випромінення. Розмір частинок становить 16,18 нм, що менше розміру, визначеного сканувальною електронною мікроскопією або атомно-силовою мікроскопією.

Key words: polyfurfural, polymers' characterization, XPS, SEM, nanocrystals' size, nanoparticle size.

Ключові слова: поліфурфурол, характеристика полімерів, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, сканувальна електронна мікроскопія, розмір нанокристалів, розмір наночастинок.

(Received 21 February, 2022; in revised form, 9 May, 2022)

1. INTRODUCTION

Conducting polymers play an important role in the field of material science because of their excellent electrical, optical, optoelectronic properties [1], ease of fabrication, flexibility, and chemical inertness [2]. Although conducting polymers were discovered only seventy years ago, but they have a wide range of applications [3]. Conducting polymers are used in gas-separation membranes [4], membranes [5], optical displays [6], solar cells [7], rechargeable batteries [8], sensors, biosensors [9], light-emitting diodes [10], and electrochromic devices [11]. Polypyrrole, polyfuran, polythiophene and their derivatives are common conducting polymers [12]. Polymers can be synthesized by chemical, electrochemical, or plasma methods [1]. Furfural was polymerized by electropolymerization [13, 14], and plasma methods [15]. It was used for fabrication of film-modified electrodes [14, 15]. It is also known that dipping these films with other materials, such as iodine, acid, or others, modifies the electrical and optical properties [1]. Similar monomers synthesized by chemical polymerization, such as 2-carboxy aldehyde thiophene, were polymerized by acid (RSO_3H) [16]. The polymerization took place on the expense of the aldehyde group by the electrophilic addition mechanism. The polymer was reduced by hydrazine to ob-

tain the final product [16].

In this research, we synthesize polyfurfural by chemical polymerization by acid catalysis in ethanol. Characterization is made by FT/IR, XPS, and EDS. Nanoparticle size of polymer is studied by SEM, AFM, and XRD.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Measurements

There are used furfural 99% sigma, hydrochloric 35.5% acid sigma, ethanol 98% sigma.

Polyfurfural was characterized with UV spectrophotometer between 380–800 nm by Optizen model OUV322 and FT/IR (JASCO FT/IR model M4100) spectrophotometer between 4000 and 400 cm^{-1} by KBr disk.

Surface morphologies were checked by SEM, EDS and XPS (TESCAN model MIRA3). Polymer film was checked by AFM (Nanosurf model eseyscan2); polymer powder film was checked by XRD (Philips, model: PW1370, Cu (0.154056 nm) step size of 0.05 deg.).

2.2. Synthesis

Furfural (21 mmole, 2.0 g) was dissolved in ethanol (25 ml), and then hydrochloric acid 35.5% (10 ml) was added. Mixture solution was placed at room temperature for 8 h. Colour of reaction solution changed to red and then purple. Later on, a black product was precipitated. The polymer forms a thin film on the surface of the reaction vessel or any substrate within the reaction solution. The precipitate was filtered and washed with NaOH (15%) solution, ionized water and ethanol several times, then, dried at 105°C for 48 hours. It was kept for later study.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Polyfurfural is a black powder, insoluble in common organic solvents, such as ethanol, methanol, THF, ethyl acetate and acetonitrile, partially soluble in acetone, well soluble in formic acid, DMSO and DMF. It melts at > 300°C and then decomposes.

3.1. UV–Vis Spectra

Reaction solution contains furfural of different concentration

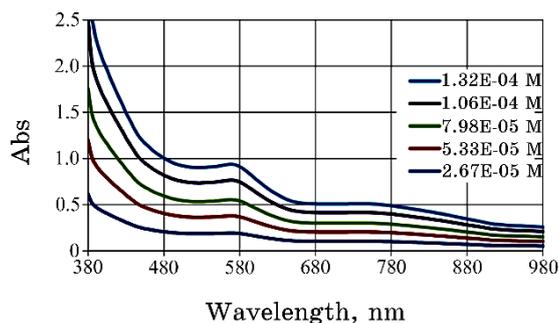


Fig. 1. UV-Vis spectra of reaction mixture solutions.

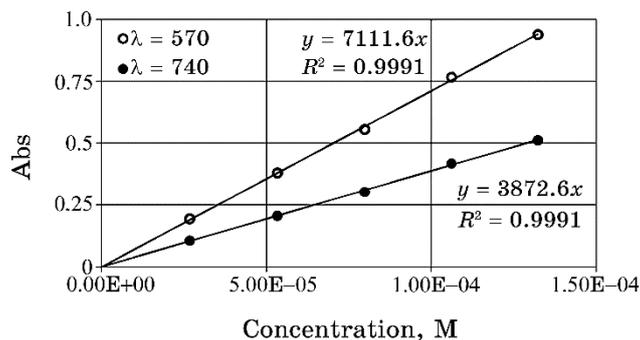


Fig. 2. Absorption (at maximum absorption peak) vs concentration.

($2.67 \cdot 10^{-5}$ M, $5.33 \cdot 10^{-5}$ M, $7.89 \cdot 10^{-5}$ M, $10.60 \cdot 10^{-5}$ M, $13.21 \cdot 10^{-5}$ M) and hydrochloric acid of 3 M in ethanol. These solutions were kept at room temperature for 24 hours.

Then, the UV-Vis spectrum was recorded on the blank of ethanol and acid (3 M). Figure 1 shows the UV-Vis spectra. Absorption spectrums show two maximum absorption peaks at 570 and 740 nm.

Figure 2 shows absorption (at maximum absorption peaks) vs. concentration of furfural. Values of molecular absorption coefficient are of 3872 and 7111 l/(mole·cm), respectively. Good stability of absorption at two different peaks is indicative of light absorption by a single component.

3.2. FT/IR Spectrophotometer

FT/IR spectrums of monomer and polymer were recorded (Fig. 3). For monomer in Fig. 3, a, absorption band at 3130 cm^{-1} was due to aromatic C-H, peaks about 2845 and 2812 cm^{-1} are attributed to the C-H aldehyde, peak at 1670 cm^{-1} was related to C=O aldehyde,

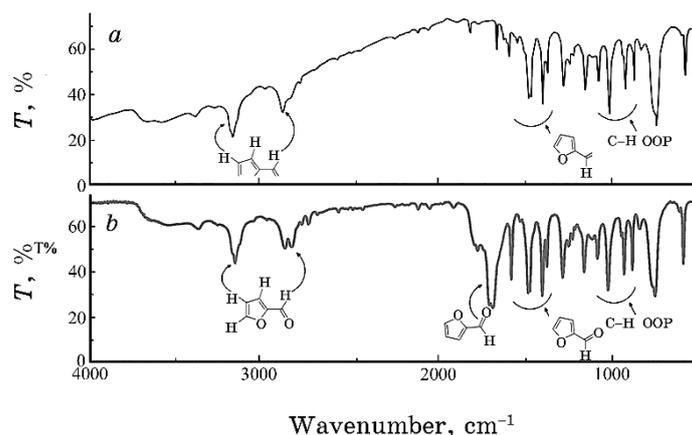
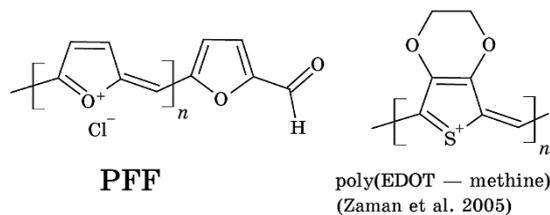


Fig. 3. FT/IR spectrum of monomer (a) and polymer (b).

and the peaks between 1500 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} were due to C=C in furan ring and C-H out of plane [17]. In Figure 3, b, FT/IR spectra of polymer have same peaks as in the spectra of monomer, but peak at 1670 cm^{-1} (C=O aldehyde) is weakened due to consumption of aldehyde by polymerization. No significant difference was observed between the spectrum of furfural and its polymer.

According to above findings and references, the following formula for polymer can be suggested:



3.3. Elemental Analysis by EDS Analysis

The EDS technique utilizes x-rays, which are emitted from the sample during bombardment by the electron beam, to characterize the elemental composition of the analysed volume on a micro- or nanoscale. An electron beam is scanned across the sample surface and generates x-ray fluorescence from the atoms in its path. The energies of the x-ray photons are characteristic of the element, which produces them. The EDS x-ray detector measures the number of emitted x-rays *vs.* their energy. The energy of the x-ray is characteristic of the chemical element, from which the x-ray is emitted [18].

Table 1 shows EDS results for three areas of polymer surface. A

TABLE 1. EDS analysis for three areas of polymer surface.

Element	Area 3		Area 2		Area 1		average	Ele/C
	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %		
C	67.6	50.9	66.1	49.7	65.6	49.4	66.4	100.0
O	18.9	19.0	20.7	20.8	21.3	21.3	20.3	30.6
Cl	13.5	30.1	13.2	29.4	13.1	29.2	13.3	20.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

slight difference is noted due to the inaccuracy of the EDS analysis in determining the ratio of elements. The polymer contains carbon 66.4%, chlorine 13.3%, and oxygen 20.3%. The Cl/C ratio is of about 20% (one chlorine atom *per* five carbon atoms), and the O/C ratio is of about 30.6%; higher percentage of oxygen is due to water molecules adsorbed in the polymer structure.

3.4. Scanning Electron Microscope (SEM)

The morphological features of polyfurfural synthesis have revealed that growth mostly occurs in the globular form with some changes due to solvent effects.

Typical SEM images of polyfurfural preparations are shown in Fig. 4. The photographs show a globular structure clumped together as clusters. Figure 4, *a*, *b* shows the average size of globules of about 700 nm. The globule particles were composed of small spherical particles with an average size of 18.6 nm (Fig. 4, *c*). Polymers grow to be spherical particles and then begin to clump on each other to form huge globules (tens of times bigger). Globule particles were merged together to be clustered.

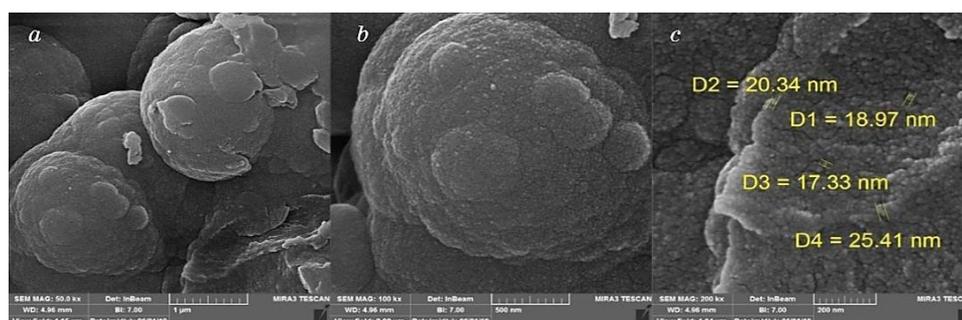


Fig. 4. Images obtained by means of the scanning electron microscope for polyfurfural.

3.5. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis

The sample is subjected to irradiation from a high-energy source. The x-ray penetrates only 1–10 nm under the surface (depending on the tilting angle of sample). As an atom absorbs x-rays, the energy will produce electron from C 1s orbital. The ejected electron has a kinetic energy that is related to the energy of the incident beam, and the electron binding energy is specific for the element [19].

Figure 5 shows x-ray photoelectron spectroscopy for polymer (PFFu). The spectra have peaks: first one at 536.1 eV (O 1s), second one at 287.8 eV (C 1s). With an analysis of (C 1s) spectra (Fig. 6), it is possible to determine how much carbon is bound to the hydrogen and oxygen in the polymer structure as follows:

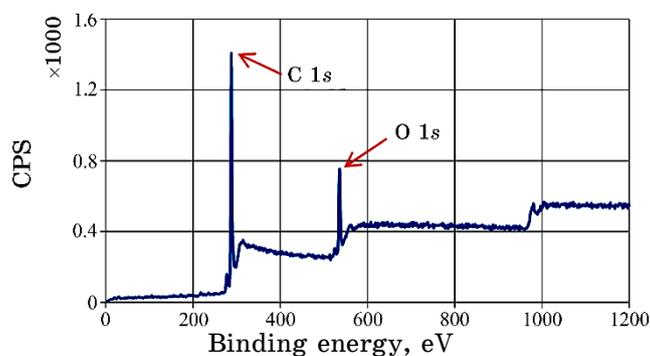
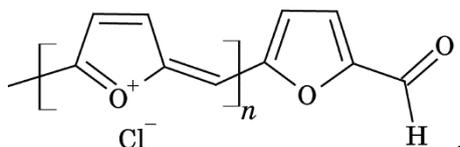


Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopy for (PFFu).

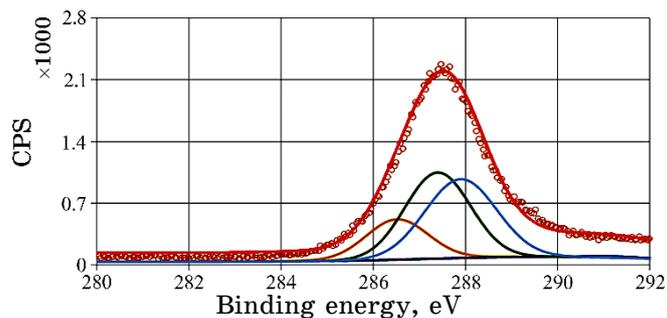


Fig. 6. (C 1s) XPS spectra with typical peaks.

TABLE 2. Comparison between the types of carbon in polymer structure by XPS.

No.	Name	Bond energy, eV	FWHM, eV	Area	Area%
1	C-H (ring)	287.9	1.86	56986.4	40.64%
2	C-H	286.5	1.86	25835.6	18.43%
3	C-O	287.9	1.86	56779.2	40.50%
4	C=O	291.2	1.86	609.456	0.43%

Table 2 shows comparison between the types of carbon in polymer structure:

1. C-C*(H)-C: carbon atom bonded to carbon and hydrogen in the furan ring at 287.9 eV (area = 40.64%);
2. C-C*(H)-C: carbon atom bonded to carbon and hydrogen out of furfural ring at 286.5 eV (area = 18.43%);
3. C-C*-O: carbon atom bonded to carbon and oxygen in the furan ring at 287.9 eV (area = 40.5%);
4. C-C*=O: carbon atom bonded to carbon and oxygen in aldehyde group at 291.2 eV (area = 0.43%).

3.6. Atomic Force Microscopy (AFM)

Thin film of PFFu was fabricated by anchoring in the reaction mixture [20]. The resulting films were studied by atomic force microscopy (AFM). Figure 7 shows topography and 3D image of polymer film. AFM was used as a powerful technique to study the morphology of thin-films' surfaces and to determine the nanoparticle size. The measurement includes scans of $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ areas of thin film. The nanoparticle size was of about 17.8 nm. Film consists of asym-

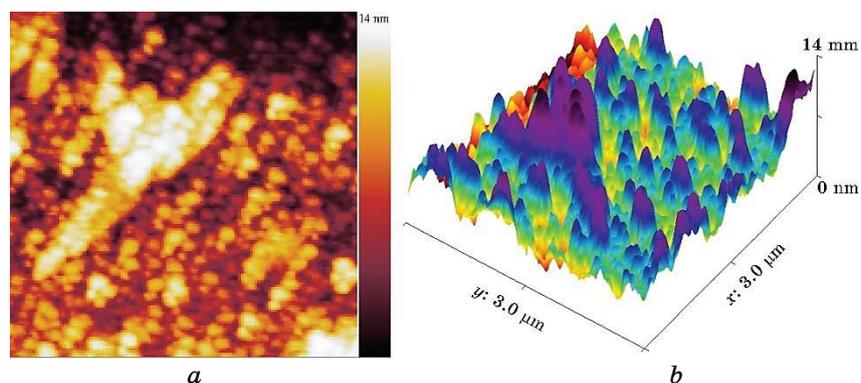


Fig. 7. Topography (a) and 3D image (b) for PFFu film.

metric particles, which form a rough surface ($Rms = 2.12 \pm 0.3$ nm and $R_a = 1.67 \pm 0.3$ nm).

3.7. X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction data are commonly used to determine the crystalline percentage and crystal size. The size of the crystals is calculated from the Scherrer's equation, and crystalline percentage is given by Eq. (1):

$$P_{cry} \% = \frac{A_{cry}}{A_{cry} + A_{amo}} \cdot 100, \quad (1)$$

where A_{cry} is a sum of crystalline peak areas (sharp peaks) and A_{amo} is an area of amorphous peak [21].

Figure 8 shows the analysis of x-ray diffraction data. The crystalline percentage $P_{cry} \%$ was of about 9.63%.

Table 3 shows crystal size, percentage areas of crystalline peaks and their parameters; crystal size is of 7.42 nm.

Semi-crystalline nanoparticles are formed in three stages: nucleation, crystal growth, and then, an amorphous shell formed around the small crystals. Sometimes, these particles agglomerate to form larger particles or clusters. The percentage of the crystalline part represents the mass percentage, which is given by Eq. (2):

$$P_{cry} \% = \frac{m_{cry}}{m_{tot}} \cdot 100, \quad (2)$$

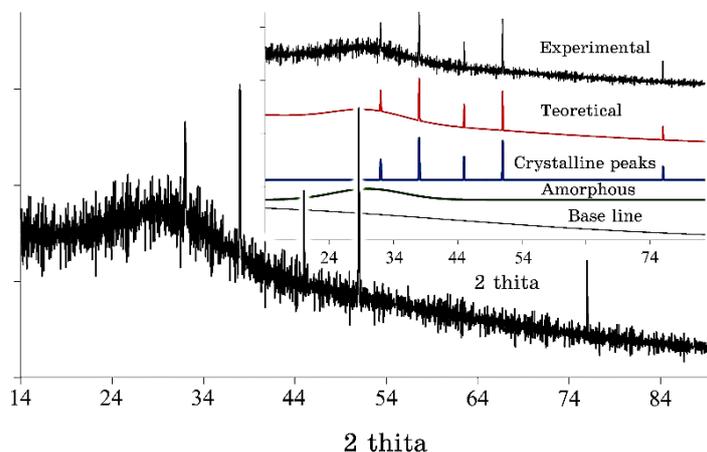


Fig. 8. X-ray diffraction (XRD) for polymer.

TABLE 3. Percentage areas of crystalline peaks and their parameters.

Crystal size, nm	P , %	Size, nm	Theta, rad	W.H.T., rad·10 ⁻²	Area	Peak	
7.42	3.43%	6.12	0.3314	2.40	433.56	P1	
	1.11%	10.60	0.3925	1.42	140.92	P2	
	9.63%	0.72%	11.03	0.6629	1.59	91.40	P3
	1.75%	5.79	0.2791	2.49	221.56	P4	
	2.61%	7.85	0.4448	1.96	329.71	P5	
	90.37%	—			11421.37	amorphous	

where m_{tot} is mass of particles and m_{cry} is mass of the crystal.

Nanoparticles are spherical; their mass can be calculated by Eq. (3):

$$m_i = d_i \frac{4\pi}{3} r^3. \quad (3)$$

Let us substitute Eq. (3) into Eq. (2):

$$P_{cry} \% = \frac{d_{cry} \frac{4\pi}{3} r_{cry}^3}{d_{av} \frac{4\pi}{3} r_{tot}^3} \cdot 100. \quad (4)$$

With an acceptable approximation, the density can be considered constant, and Eq. (4) can be written as:

$$P_{cry} \% = \frac{r_{cry}^3}{r_{tot}^3} \cdot 100, \quad (5)$$

$$P_{cry} \% = \frac{D_{cry}^3}{D_{tot}^3} \cdot 100, \quad (6)$$

where D_{cry} is nanocrystal size (by Scherrer's equation), and D_{tot} —nanoparticle size:

$$D_{tot} = \frac{D_{cry}}{\sqrt[3]{P_{cry}}}. \quad (7)$$

This equation gives the volume of the nanocrystals with the amorphous shell. By crystalline peaks' parameters from Table 3, the nanoparticles size can be calculated by Eq. (7). The nanoparticles' size is of 16.18 nm. The size of nanoparticles determined by this method is more realistic, because it includes a larger number of

particles, and it is not selective as in the case of SEM and AFM.

4. CONCLUSIONS

Polyfurfural was synthesized by a novel, simple and easy method by adding concentrated hydrochloric acid to the monomer solution in ethanol. The polymer was characterized by FT/IR, EDS, and XPS to confirm its structure. The polymer is deposited as globule particles (average size was of 700 nm), which were composed of small spherical particles with average size of about 20.8 nm (by SEM in the synthesis conditions). Polymer thin film was fabricated by anchoring on glass with a rough surface ($Rms = 2.12 \pm 0.3$ nm) and nanoparticles size of 17.8 nm. In x-ray diffraction, the crystallization ratio and the nanocrystals' size (7.42 nm) were calculated. A new method for determining nanoparticle size from x-ray diffraction data is proposed. The particle size was of 16.18 nm that is less than the size specified by SEM or AFM.

5. ACKNOWLEDGEMENT

Funding: this study was funded by Al-Furat University and Damascus University.

The authors thankfully acknowledge Abdullah Zaher and Ola Amer.

REFERENCES

1. S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M. R. Anantharaman, S. Venkatachalam, D. K. Avasthi, and F. Singh, *Synthetic Metals*, **155**, No. 2: 315 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.09.006>
2. S. C. Ng, H. S. O. Chan, P. M. L. Wong, K. L. Tan, and B. T. G. Tan, *Polymer*, **39**, No. 20: 4968 (1998); [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(97\)10029-5](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(97)10029-5)
3. B. X. Valderrama-García, E. Rodríguez-Alba, E. G. Morales-Espinoza, K. M. Chane-Ching, and E. Rivera, *Molecules*, **21**, No. 172: 18 (2016); <https://doi.org/10.3390/molecules21020172>
4. G. H. Shim and S. H. Foulger, *Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications*, **10**, No. 4: 446 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2011.12.001>
5. J. Li, J. Qiao, and K. Lian, *Energy Storage Materials*, **3**, No. 1: 6 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.012>
6. S. C. Hernandez, D. Chaudhuri, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, *Electroanalysis*, **19**, Nos. 19–20: 2125 (2007); <https://doi.org/10.1002/elan.200703933>
7. L. Duan, J. Lu, W. Liu, P. Huang, W. Wang, and Z. Liu, *Physicochemical*

- and Engineering Aspects*, **41**, No. 4: 103 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.033>
8. H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfeda, A. Dehbi, and A. I. Mourad, *Journal of Semiconductors*, **39**, No. 9: 102001 (2018);
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/10/102001>
 9. B. S. Dakshayini, K. R. Reddy, A. Mishra, N. P. Shetti, S. J. Malode, S. Basu, and A. V. Raghu, *Microchemical Journal*, **2**, No. 61: 1 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.061>
 10. G. Bayramoğlu, M. Karakışla, B. Altıntaş, A. U. Metin, M. Saçak, and M. Y. Arıca, *Process Biochemistry*, **44**, No. 8: 885 (2009);
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.04.011>
 11. P. M. Carrasco, H. J. Grande, M. Cortazar, J. M. Alberd, J. Areizaga, and J. A. Pomposa, *Synthetic Metals*, **156**, Nos. 5–6: 425 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.01.005>
 12. R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, *Iarjset*, **2**, No. 11: 2421 (2015);
<https://doi.org/10.17148/IARJSET.2016.3206>
 13. T. Wei, X. Huang, Q. Zeng, and L. Wang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **743**, No. 1: 105 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.02.031>
 14. Y. Fu, Y. Lin, T. Chen, and L. Wang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **687**, No. 3: 29 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.040>
 15. C. J. Mathai, M. Anantharaman, S. Venkitachalam, and S. Jayalekshmi, *Thin Solid Films*, **416**, Nos. 1–2: 15 (2002); [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)00700-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)00700-9)
 16. M. B. Zaman and D. F. Perepichka, *The Royal Society of Chemistry*, **33**, No. 1: 4187 (2005); <https://doi.org/10.1039/B506138E>
 17. D. Ismiyanto, T. Ngadiwiyana, T. Windarti, R. S. Purbowatiningrum, M. Hapsari, F. H. Rafi'ah, Suyanti and M. S. Haq, *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*, **172**, No. 1: 012027 (2017);
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/172/1/012027>
 18. J. Bergström, *Mechanics of Solid Polymers*, **2**, Iss 3: 1 (2015);
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31150-2.00002-9>
 19. L. Yahia and L. K. Mireles, *Characterization of Polymeric Biomaterials*, **5**, No. 1: 83 (2017); <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100737-2.00004-2>
 20. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, and F. Al-Deri, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, **10**, No. 2: 104 (2021);
<https://doi.org/10.18576/ijtfst/100205>
 21. B. Aziz, S. S. Marf, A. Dannoun, E. M. A. Brza, and R. M. Abdullah, *Electrolytes. Polymers*, **12**, No. 10: 2184 (2020);
<https://doi.org/10.3390/polym12102184>

PACS numbers: 47.61.Ne, 64.70.D-, 65.40.De, 66.30.Xj, 66.70.Hk, 81.70.Pg, 88.80.F-

Experimental Investigation of the Effect of Expanded Graphite on the Thermophysical Properties and the Heating and Cooling Rates of Paraffin Wax in Capsule of Thermal-Energy Storage System

Vitaly Zhelezny¹, Olga Khliyeva², Yana Hlek¹, Oleksiy Paskal¹,
Dmytro Ivchenko¹, and Mykola Lapardin¹

¹*Odesa National Academy of Food Technologies,
1/3, Dvoryanska Str.,
UA-65082 Odesa, Ukraine*

²*National University 'Odesa Maritime Academy',
8, Didrikhson Str.,
UA-65029 Odesa, Ukraine*

Expanded graphite (EG) is a promising component to improve the properties of the phase-change materials (PCMs) for thermal-energy storage (TES) systems. The experimental study of the EG effect on the thermophysical properties of the paraffin wax (PW) and the heating and cooling rates in experimental cell, which is a model of the TES system capsule, is performed. Two samples of the PW-based composite PCM are prepared using different methods: PW/EG#1 and PW/EG#2 containing $0.178 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.111 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of EG, respectively. The evacuation during the preparing procedure contributes to more full filling of the EG pores with PW and lower EG content in PCM. The EG presence in PW/EG#1 and PW/EG#2 contributes to the thermal-conductivity enhancement by 800% and 640%, respectively, in the range under the PW melting point (53.5°C), and by 930% and 740%, respectively, in the range above 53.5°C . Duration of the melting and heating from 48°C to 59°C of PW within the capsule is found to be of 12.0 min. *vs.* 1.1 min. and 1.4 min. for the PW/EG#1 and PW/EG#2, respectively. The heating duration from 30°C to 40°C of PW is of 7.7 min. *vs.* 1.6 min. for both samples. The 'jump' of the density and thermal-conductivity values are not observed for the PW containing EG during transition of the PW melting point. It will contribute to both the faster smoothing of the temperature field in the capsules of the TES systems containing such PCM and the absence of the linear extensions of capsules.

Терморозширений графіт (ТРГ) є перспективним компонентом для по-

ліпшення властивостей матеріалів з фазовим переходом (МФП) з метою використання їх у термоакумуляторах. Проведено експериментальне дослідження впливу ТРГ на теплофізичні властивості парафіну та швидкості його нагрівання й охолодження у експериментальній комірці, яка є моделлю капсули термоакумулятора. З використанням різних технологій було виготовлено два зразки композитного МФП на основі парафіну, — PW/EG#1 і PW/EG#2, — із вмістом $0,178 \text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ і $0,111 \text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ ТРГ відповідно. Показано, що вакуумування під час приготування сприяє більш повному заповненню парафіном пор ТРГ та меншому вмісту ТРГ в МФП. Наявність ТРГ в PW/EG#1 і PW/EG#2 сприяла підвищенню теплопровідності на 800% і 640% відповідно за температури нижче точки топлення парафіну ($53,5^\circ\text{C}$). Підвищення теплопровідності для PW/EG#1 і PW/EG#2 в діапазоні вище температури $53,5^\circ\text{C}$ становило 930% і 740% відповідно. Тривалість нагрівання та топлення від 48°C до 59°C зразків у капсулі становила 12,0 хв. для парафіну проти 1,1 хв. і 1,4 хв. для PW/EG#1 і PW/EG#2 відповідно. Тривалість нагріву парафіну від 30°C до 40°C становила 7,7 хв. проти 1,6 хв. для обох зразків. Для МФП із вмістом ТРГ зі збільшенням температури вище точки топлення парафіну не спостерігався «стрибок» густини та теплопровідності. Це сприятиме більш швидкому вирівнюванню температурного поля в капсулах термоакумуляторів, що заповнені дослідженими МФП, та відсутності лінійних розширень капсул.

Key words: industrial paraffin wax, expanded graphite, density, thermal conductivity, heating and cooling rates, model of the capsule of thermal-energy storage system.

Ключові слова: технічний парафін, терморозширений графіт, густина, теплопровідність, швидкості нагріву й охолодження, модель капсули для термоакумуляторної системи.

(Received 28 April, 2022)

1. INTRODUCTION

Carbon nanomaterials are one of the most promising components used to improve the thermal conductivity of the thermal storage phase-change materials (PCMs) due to their chemical stability, low corrosion activity, and high thermal conductivity [1]. However, applying carbon nanomaterials, such as fullerenes and carbon nanotube, has several disadvantages. The first problem is their high cost. The second problem is their low stability to clusterization and precipitation under composite PCM cyclic melting/solidification in the TES system. At the same time, mentioned problems are not typical in case of using the rational fraction of the expanded graphite (EG) as an additive to the PCM. Expanded graphite can be considered as one of the promising components for the composite PCMs

[2]. The main advantages of the EG are its inexpensive and high thermal conductivity.

The latent heat thermal energy storage (TES) systems are attractive in comparison with the sensible heat thermal-energy storage due to inherent the high storage density with small temperature swings and isothermal features during the charging/discharging periods. However, main disadvantages of the TES are the low thermal conductivity for the widespread PCMs, such as paraffin wax (PW), as well as the higher cost per one joule of the energy storage. To overcome this drawback, various approaches are studied now, for example, the additives of the high-thermal-conductivity carbon nanomaterials into the PCM [3, 4]. Another complication of the implementation in practice of the latent heat TES system is concerned with the necessity of the additional analysis for the heat-transfer processes in elements of the TES system containing promising PCMs.

The thermal conductivity of the EG is varied in the range 4–70 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [5], 2–90 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [6], or about 100 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [7]. Therefore, it is expected a significant increase in the thermal conductivity of composite PCMs containing EG. The FireCarb TEG-315 and FireCarb TEG-160 were used as EG (2, 4, and 6 wt.%), and PW with melting temperature of 53–57°C was applied as the PCM in the study [8]. The thermal conductivity of composite PCM with 6 wt.% of TEG-315 and TEG-160 was determined to be of 0.977 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and 1.263 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively, *vs.* 0.258 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for the pure PW. An experimental study of the thermal conductivity for the PW/EG containing the EG particles of various sizes (15–25 wt.% of EG) was performed in Ref. [9]. The thermal conductivity of PW/EG with particles of 400 μm in average diameter shows an enhancement by 1360–1695% *vs.* 90–340% increment in the case of particles with an average diameter less than 1 μm . A greater increase in thermal conductivity of EG/PW (88.7% vol. of PW) was shown in Ref. [10]: 20.8 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 60°C, which is almost 70 times more than for the pure PW. The analysis of studies [7–12] showed a significant inequality in obtained effects of EG on thermal conductivity and the efficiency of heat transfer in composite PCMs.

The standard preparing method for the composite PCMs containing EG has not been developed yet. It may explain a significant variation in obtained experimental data on the thermal conductivity reported by different researchers for these composites. Analysis of some studies [2, 8] shows that mixing of the PW and EG without any additional treatment does not allow to obtain composite PCM with appropriate properties for utilization in the TES systems.

Based on the performed analysis, it was decided to focus on evaluating the feasibility of using the EG as additives to the PW to

create the composite PCM for the TES systems. Review of the experimental studies has demonstrated that utilizing the EG as an additive to the PCMs contributes to an increase in the thermal conductivity, but a decrease in the heat capacity of the composite PCMs. At the same time, compromise between the high thermal conductivity and large thermal capacity for PCMs is critically significant for development of the TES systems [13]. The TES system performance cannot be characterized by the latent heat and thermal conductivity values of the PCM only. The temperature–time curve for the capsule with the PCM during the heating and cooling processes is practically important criterion for the assessment of the TES system performance. Thus, analysis of both the thermophysical properties of PCMs and the rate of temperature changing during their heating and cooling in the model of the TES capsule can be used as a comprehensive approach to the assessment of the PCMs' effectiveness considering their method of preparation.

This paper is dedicated to the experimental study of the effect of the EG on PW thermophysical properties and rate of changing its temperature during heating (charging) and cooling (discharging). A feature of the study is utilizing the experimental cell, which is a model of the TES system capsule. The following tasks have been examined:

- to develop the method of the preparing the composite thermal storage PCMs containing EG;
- to perform an experimental study of the thermophysical properties of the PW-based PCMs containing EG;
- to investigate experimentally the effect of the EG in PW on the rate of changing its temperature during heating and cooling in two modes: with phase transition solid–liquid and without phase transition.

2. MATERIALS AND RESEARCH METHODS

The following materials have been used to prepare the investigated samples:

- paraffin wax (industrial grade T-3, melting temperature 53.5°C, made in Poland);
- expanded graphite (highly conductive expanded graphite powder GFG200, supplier the SGL Sigratherm, Germany, purity not less than 95 wt.%, D_{50} determined by sieve analysis—200 μm , powder bulk density 100 $\text{g}\cdot\text{sm}^{-3}$).

The image of pristine sample of the EG is presented in Fig. 1.

The densities of the PW in the temperature range from 0 to 46°C and PW/EG#1 in the temperature range from 15 to 75°C were measured by pycnometer method for the solid phase with additional



Fig. 1. Image of the powder of EG in the pycnometer.

filling of the pycnometer by distilled water. The density of the PW liquid phase in the temperature range from 55 to 72°C was measured by pycnometer method. The measurement of the density of samples was performed as follows:

- without previously sample treatment for the PW in liquid and solid phases;
- with previously evacuation at 0.1 bar (for removing dissolved air) for the PW, PW/EG#1, and PW/EG#2 in the solid phase.

For characterization of the obtained composite PCM (completeness of filling of the EG pores with PW), the porosity of the samples (volume fraction of pores filled with air) was calculated as follows:

$$\varepsilon = 1 - \rho_{PW/EG\ exp} / \rho_{PW/EG\ add} , \quad (1)$$

where $\rho_{PW/EG\ exp}$ and $\rho_{PW/EG\ add}$ are the densities of the composite PCM, which were measured and calculated by additivity rule, respectively.

The ‘real’ EG density (without pores) was assumed equal to 2.20 g·sm⁻³. This value was taken based on data reported elsewhere: x-ray density of the graphite—2.24 g·sm⁻³ [14, 15], the real density of EG as filler—2.25 g·sm⁻³ [16], true density of the EG by SGL Carbon (the same EG purchaser as in presented study)—2.190 g·sm⁻³ [17].

Thermal conductivity measurements for the solid samples were performed using a precision devise Hot Disk TPS 2500 S (according to standards ISO 22007-2) with sensor All Kapton ($d = 2$ mm) meant for isotropic samples. Instrumental uncertainty does not exceed 5%. The measurements were performed for various combinations of

the samples for the same PCM type (two samples for one measurement) in the temperature range from 20 to 70°C for the PW/EG#1 and PW/EG#2 samples and at the one temperature of 22°C for the pure PW. The obtained values of the thermal conductivity were averaged for each PCM type.

The thermal conductivity of the liquid PW in the temperature range 55–77°C was examined using measuring cell that implements the transient hot-wire method [18]. Instrumental uncertainty in that experiment does not exceed 2.0%.

The results of caloric-properties' measurement for the PW and PW/EG#2 are presented in Ref. [19].

Experimental setup and measurements method for investigation the temperature–time curve for the capsule with the PCM sample during heating and cooling are described in detail in Ref. [20]. The experimental cell made from copper was considered as model of the capsule for the TES system (Fig. 2). An absolute thermocouple was installed in the middle of the height of the cell on its axis. Thermocouple readings were recorded by Pisotest M3500A multimeter. Uncertainty of the temperature measurement was evaluated as 0.5°C.

Two modes were examined for heating and cooling of the PCM samples:

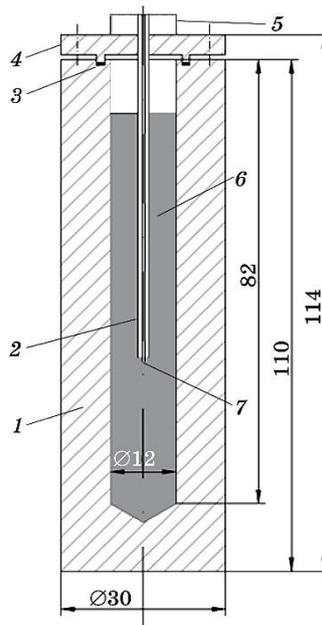


Fig. 2. Scheme of the measuring cell: 1—copper shell; 2—thin-walled capillaries; 3—sealing gasket; 4—cover; 5—tube; 6—sample; 7—thermocouple.

- 1) *the mode with a phase transition*—the measuring cell filled with the PCM sample was heated from 48 to 59°C in the centre of the cell after dipping into the water of 59°C, and after that, the cell was cooled from 59 to 48°C after dipping into the water of 48°C;
- 2) *the mode without phase transition*—the measuring cell filled with the PCM sample was heated from 30 to 40°C in the centre of the cell after dipping into the water of 40°C, and after that, the cell was cooled from 40 to 30°C after dipping into the water of 30°C.

The experiment was conducted under convection boundary conditions (the constant heat-transfer coefficient from cell to water in the thermostat). The thermal resistances of both the measuring cell wall and the heat transfer from water to the wall were insignificant compared to the thermal resistance of the PCM layer in the cell.

3. PREPARING METHODS OF OBJECT OF STUDY

Two approaches to preparing the composite PCM containing EG were used. The first method is based on the pristine EG mixing with melted PW (70–75°C) and mechanical stirring of the components. No previous treatment of components was implemented in this case. The obtained sample denotes in the figures and text as the PW/EG#1. The second method is based on EG heating (up to 700°C) with evacuation (0.1 bar of abs. pressure) for 15 min., followed by mixing preevacuated melted PW (70–75°C) and evacuation of the obtained composite PCM at 65°C for 30 min. The obtained sample denotes in the figures and text as the PW/EG#2.

A rapid separation into the pure PW and PW containing EG with a clear interface was observed for two hours after preparing and keeping both samples at 70–75°C (Fig. 3). It was assumed that stable and almost filled by the PW structure of EG has been obtained in the precipitated layer. After crystallization of the PW/EG, the upper pure PW was carefully removed and weighed. All weighing was performed using the Model GR 300 electronic balance with an instrument uncertainty of 0.5 mg.

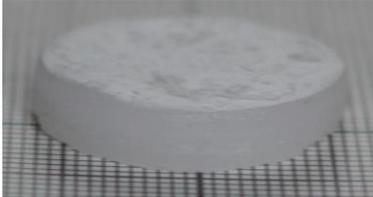
The images of PCM samples in the form of pellets and the mass fractions of EG in the PW/EG#1 and PW/EG#2 samples, which were obtained after removing and weighing the upper layer of pure PW, are presented in Table.

The sample PW/EG#1 prepared without preliminary evacuation of the pristine components was characterized by high mass fraction of the EG. The PW/EG#1 contains 0.178 g·g⁻¹ of EG *vs.* 0.111 g·g⁻¹ for PW/EG#2 (Table). High content of the EG in PW/EG#1 indirectly confirms the presence in sample of the volume zones containing only EG with air in pores. The studies [8, 21–23] demonstrated that the ‘optimal’ mass fraction of EG in PW may vary in range 7–



Fig. 3. Images of the PW/EG#2 sample (a clear interface between PW/EG#2 sample and pure PW after preparation).

TABLE. Characteristics of the PCM samples.

Labelling in the figures and text	EG mass fraction, $g \cdot g^{-1}$	Images of the composite thermal storage PCM
PW	0	
PW/EG#1	0.178	
PW/EG#2	0.111	

10 wt.%. The low EG content can lead to its precipitation in the PCM, but high EG content contributes the anisotropic thermal conductivity and low enthalpy of melting. The problem of choice the 'optimal' EG mass fraction requires additional examination.

It was also observed that the PW pellets poorly hold up their original shape with sharp edges during preservation, when ambient temperature fluctuated in the range 20–35°C in contrast to the PW/EG#1 and PW/EG#2 pellets (Table presents sample images after their preservation for one month at the temperature up to 35°C). Keeping the shape by composites PW/EG#1 and PW/EG#2, when the PW is softened, can be useful from a practical point of view. The phase transition will not be followed by a significant (approximately 10% [24] as for PW) change in the volume of the composite PCMs containing the EG. This simplifies the design of PCM capsules by the absence of the compensators for their linear size-changing [25]. The additional advantage of the obtained composites PCMs is a decrease in the PW leakage at the temperatures above the melting point [9].

4. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Density and Air Content

The results obtained for the samples' density in the solid and liquid phases are presented in Fig. 4.

The measured values of the PW density in the liquid and solid

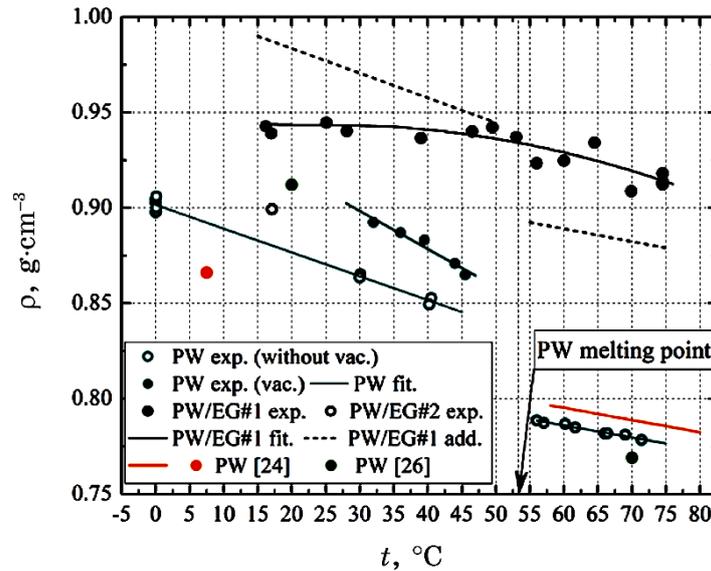


Fig. 4. Temperature dependence of the density for solid and liquid phases for the pure PW, PW/EG#1 and PW/EG#2 as well as for industrial-grade PWs with $t_m=52.0-54.0^{\circ}\text{C}$ [24] and $t_m=48.0-50.0^{\circ}\text{C}$ [26].

phases are in a good agreement with the reference data obtained for industrial PW with close melting temperature (Fig. 4).

The density of solid PW was measured twice: with preliminary evacuation of the samples and without preevacuation. The temperature dependences of the PW density (Fig. 4) obtained by two measurements are almost equidistant with a difference of approximately $0.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. This difference can be explained by presence of the dissolved air in the non-preevacuated PW sample.

The 'jump' of the density was not observed for the PW/EG#1 during the transition of the PW melting point. As a result, significant deviations of the density values for the PW/EG#1 calculated by additivity rule and obtained experimentally were found. This fact can be explained as follows. During composite PCM preparation (at the temperature of above 70°C), the EG skeleton with liquid PW between the EG particles and in their pores is formed. The EG skeleton insignificantly changes its volume with temperature decreases. At that, the PW can crystallize under existing conditions with forming the 'loose' structure (that differs from the structure that is formed during crystallization in free volume) or may crack and sucks the air. The mentioned above is also confirmed by deviation of the experimental and calculated data by additivity rule for the density of the PW/EG#1 that is the greater, when temperature is lower. The opposite deviation of the experimental and calculated by additivity data for the PW/EG#1 in the range above the PW melting point ($55\text{--}75^\circ\text{C}$) can be explained by presence of air in the liquid PW during its density measurement, while the measurement of the PW/EG#1 density in the same temperature range was performed after preevacuation.

The porosity (air content) for the samples PW/EG#1 and PW/EG#2 was evaluated at the temperature of 17°C . The calculated value of porosity depends on the temperature (change in the PW crystal structure and PW deaeration can occur with temperature variation). However, the evaluation of PCMs porosity at the one temperature is reasonable to previous analysis of the composite PCM preparing methods.

The calculation results have shown that the fraction of the pores that not filled by PW in the PW/EG#1 sample was of 7.50 vol.% *vs.* 4.75 vol.% for the PW/EG#2 sample. Consequently, utilizing the method with evacuation, the PCM components for sample preparation resulted in a higher filling degree of the EG pores with PW. The greater degree of the EG pores filling by PW may lead to higher thermal conductivity and specific heat capacity of the composite PCM (at equal content of EG).

There are several explanations for relatively high air content in the obtained PCM. Liquid PW may have high dissolved air content

[27–29] that prevents the complete filling of EG pores during composite PCM preparation. In addition, the air is leaked in cracks in the solid PW that formed during its contraction at crystallization [27–30]. To the best knowledge of the authors, there are no studies that denote the investigation of the air content in the PW during preparation and thermophysical-properties' measurements of the PW-based composite PCMs. However, there are studies [27, 28, 31], in which this problem is highlighted. In Ref. [27], it was supposed to melt paraffin under a vacuum and fill the heat sink with it layer-by-layer to ensure the absence of internal voids or air bubbles. In Ref. [28], it was noted that, before the thermal-conductivity measurement, the liquid *n*-octadecane as PCM should be degassed carefully. The probability of further air solving and it leaked in at crystallization during industrial applying of PCMs has no considered in Refs. [27, 28]. In Ref. [31], to address this serious issue connected with the ability of changing the PW properties by dissolved air presence, the choice of a suitable container for PCM was proposed.

4.2. Thermal Conductivity

The results of thermal conductivity measurement for samples in the solid and liquid phases are presented in Fig. 5.

The measured values of the PW thermal conductivity in the liquid and solid phases are in a good agreement with reference data

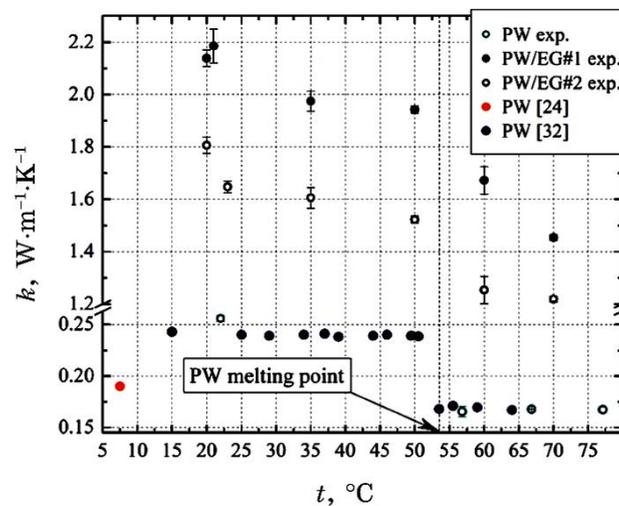


Fig. 5. Temperature dependence of the thermal conductivity for the pure PW, PW/EG#1, and PW/EG#2, as well as for industrial-grade PWs with $t_m = 52.0\text{--}54.0^\circ\text{C}$ [24] and $t_m = 53.0^\circ\text{C}$ [32].

obtained for the industrial PW with close melting temperatures (Fig. 5).

The average value of the thermal conductivity for the solid phase (20–50°C) of PW/EG#1 increased by 800% *vs.* thermal conductivity of pure PW. For the PW/EG#2, the thermal conductivity enhancement was found of about 640%. Enhancement of the thermal conductivity for PW/EG#1 and PW/EG#2 in the range above PW melting point (60–70°C) was of 930% and 740%, respectively, in comparison with the pure PW. The greater effect of the EGG on the thermal conductivity enhancement in the range above PW melting point (60–70°C) *vs.* range 20–50°C can be explained in following manner. Firstly, main mechanism of the heat transfer in the PW/EG is thermal conductivity through the EG skeleton. Thus, the thermal conductivity of the pure PW has insignificant influence on the effective thermal conductivity of the composite PCM. This can explain the absence of a ‘jump’ in the thermal conductivity of PW/EG#1 and PW/EG#2 during the transition through the PW melting point. Secondly, to measure the thermal conductivity of solid and liquid samples, different methods were applied. For pure PW in the liquid phase, the ‘true’ thermal conductivity was measured (at the absence of convection). Another method was used in the temperature range of 60–70°C for the PW/EG#1 and PW/EG#2 samples. The effective thermal conductivity was measured. The contribution of microconvection to the thermal conductivity increasing cannot be excluded in this method (although this contribution is insignificant).

4.3. The Rates of Heating and Cooling

Figure 5 shows the temperature change during the charging (heating) and discharging (cooling) processes in the measuring cell centre. The results for two or three series of measurements for each object of study in all experimental modes are presented. The temperature–time dependence for the pure PW was considered in detail in Ref. [20] and then was used as a baseline characteristic to assess the influence of the EG on the composite PCM heating and cooling rates.

As can be seen from Fig. 6, the PW/EG#1 and PW/EG#2 samples have a significantly higher heating rate compared to pure PW. The melting and heating duration from 48°C to 59°C was determined as of about 12.0 minutes for the sample of pure PW (Fig. 7). For the PW/EG#1 and PW/EG#2 samples, the heating times were significantly lower—of about 1.1 minutes and 1.4 minutes, respectively. The heating rate in the range from 30°C to 40°C was of about 1.6 minutes for both PW/EG#1 and PW/EG#2 samples *vs.*

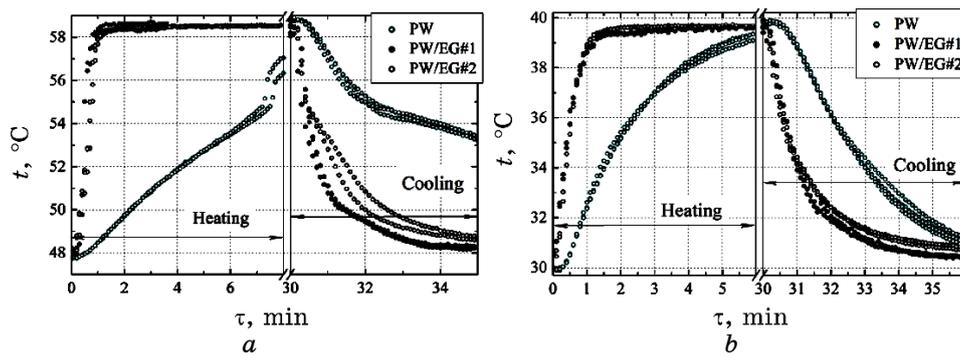


Fig. 6. Time dependence of the temperature of PCM in the centre of the measuring cell: *a*—at the mode with phase transition; *b*—at the mode without phase transition.

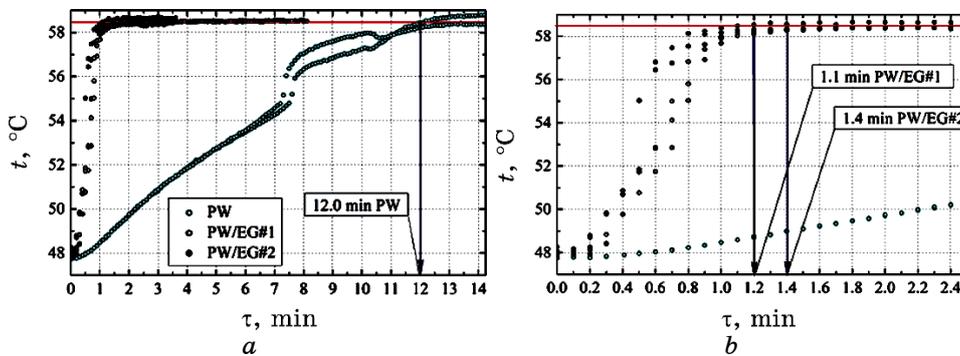


Fig. 7. Determination of the heating time at the mode with phase transition: *a*—for PW; *b*—for PW/EG#1 and PW/EG#2.

7.7 minutes for the pure PW sample (Fig. 8). It was shown that the heating rate due to adding the EG in PW increased by 8.6–10.9 times in the mode with phase transition and in 4.8 times in the mode without phase transition.

The smaller effect of the EG on the heating rate of the PW/EG#1 and PW/EG#2 samples in the mode without the phase transitions *vs.* mode with phase transitions can be explained by the following. The thermal conductivity of the PW liquid phase is less than that of the solid phase (Fig. 5). This difference (even in the presence of convection) contributes to a decrease in the heat-transfer rate in the PW sample in the mode with the phase transition *vs.* mode without phase transition. However, in the PW/EG composite, the heat is transferred through the EG skeleton, and the thermal conductivity of PW has an insignificant effect on the over-

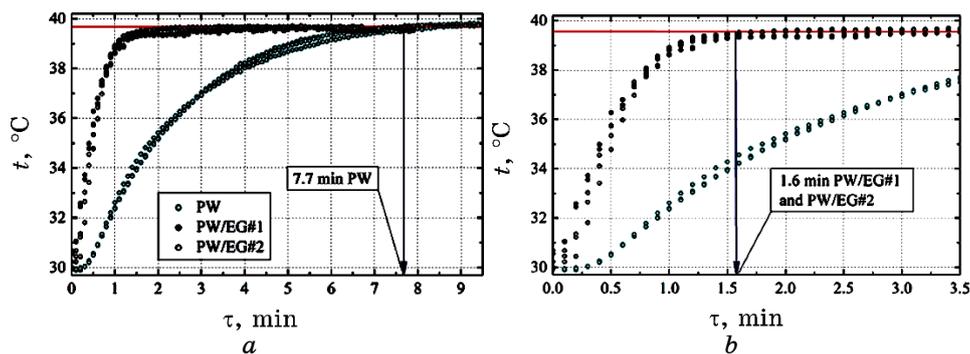


Fig. 8. Determination of the heating time at the mode without phase transition: *a*—for PW; *b*—for PW/EG#1 and PW/EG#2.

all rate of heat transfer. Convection of the liquid PW in composite PW/EG is negligible (due to small size of the EG pores and space between the EG particles as well as the high viscosity of liquid PW [33]).

Heating curves' shape in the mode with a phase transition for the PW and PW/EG is different (Figs. 6, 7). Recorded rapid temperature change ($54.5\text{--}56^\circ\text{C}$) for the PW heating is absent for PW containing EG (Fig. 6). This temperature 'jump' for the PW can be explained in following manner. At the reaching the melting point in the centre of the sample, the liquid PW at the top of the cell had an overheated state relative to its melting point. Therefore, after melting the PW in the cell centre, the heat was supplied from the top of the cell to the centre with the currents of the molten PW [20] (Fig. 6). The absence of temperature 'jump' for the samples PW/EG#1 and PW/EG#2 is explained by absence of the bottom-up convective currents of the liquid PW. The thermal conductivity through the EG skeleton and EG granules is a main heat-transfer mechanism. This fact has practical importance, since using the PW/EG as PCM will contribute to the faster smoothing of the temperature field of capsules with PCM that is important for capsules for the TES systems in the form of vertical tubes.

Despite a higher value of thermal conductivity of PW/EG#1 *vs.* PW/EG#2 (Fig. 5), there is no significant difference between the charging and discharging times for capsule with these composite PCM. The obtained effect can be explained as follows. The rate of the temperature-field variation at the transient heat transfer in the solid phase is determined by value of its thermal diffusivity $\alpha = k/(\rho c_p)$, where ρ is density [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]; c_p is specific heat capacity [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]. The measurement of the PW and PW/EG#2 caloric properties [19] showed the decreasing both the specific isobaric heat

capacity of the liquid phase by 10–16% and the total phase-transition enthalpy by 15–21% for the PW containing the 0.111 g·g⁻¹ of EG *vs.* pure PW. That is, increasing the content of EG contributes to both the increasing the thermal conductivity and the decreasing the caloric properties of the composite PCM.

Based on discussed results, it can be stated the feasibility of future studying the prospects of using EG as additives to the PW. Further studies of the rational content of the EG in PW are required (the fraction of EG in PCM may be different depending on their application). It should also be noted the necessity of developing a general criterion that combines both technological characteristics of the PCM (its thermophysical properties and the rates of heating and cooling of the capsules with PCM) as well as economic factors. In addition, the possibility of the CFD simulation of the processes for charging and discharging a capsule filled with composite PCMs containing EG based on using its thermophysical properties remains unclear. This question also needs further examination.

5. CONCLUSIONS

This study assesses the feasibility of utilizing the composite PW-based PCM containing the EG in the TES system. For this purpose, a comprehensive experimental study of the effect of EG on the PW thermophysical properties and the rate of changing its temperature during heating and cooling was performed. The following conclusion can be formulated based on the results obtained:

- two samples of PW-based composite PCM were prepared using different methods: PW/EG#1 containing 0.178 g·g⁻¹ of EG (preparing without evacuation of the components) and PW/EG#2 with 0.111 g·g⁻¹ of EG (preparing with components' evacuation); the evacuation process provides more complete filling of the EG pores with PW and less content of EG in PCM (air content in PW/EG#1 was of 7.50 vol.% *vs.* 4.75 vol.% in PW/EG#2);
- the densities of PW/EG#1 and PW/EG#2 are greater than the PW density, but their variation does not correspond to additivity rule; it was not observed the 'jump' of the density for PW-containing EG during the transition of the PW melting point;
- the thermal conductivity average value of solid phase (20–50°C) for the PW/EG#1 and PW/EG#2 is increased by 800% and 640%, respectively, compared to the pure PW; enhancement of the thermal conductivity for PW/EG#1 and PW/EG#2 in the range above PW melting point (60–70°C) was of 930% and 740%, respectively, compared to the pure PW.
- the melting and heating duration from 48°C to 59°C for the PW in model of the capsule TES system was of about 12.0 minutes *vs.*

about 1.1 and 1.4 minutes for the PW/EG#1 and PW/EG#2, respectively; the heating duration from 30 to 40°C for the PW was of about 7.7 minutes *vs.* about 1.6 minutes for both PW/EG#1 and PW/EG#2; the main heat-transfer mechanism in PW/EG is thermal conductivity through the EG skeleton; the bottom-up convective currents of liquid PW are absent; this fact will contribute to the faster smoothing of the temperature field of capsules with PCM PW/EG in TES systems;

— the increase in the EG mass fraction in the PW leads to enhancement of the composite PCM thermal conductivity, but does not lead to a significant increase in the heating and cooling rates of the capsule with the PCM; the obtained effect is explained by deterioration of the caloric properties for the composite PCM with increasing content of the EG; selection of the rational EG mass fraction in the PW to obtain the effective composite PCM for the TES requires further investigation.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to the National Research Foundation of Ukraine (project No. 2020.02/0125) for financial support of this study.

REFERENCES

1. S. Rostami, M. Afrand, A. Shahsavari, M. Sheikholeslami, R. Kalbasi, S. Aghakhani, S. Shadloo, and H. F. Oztop, *Energy*, **211**: 118698 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118698>
2. M. Li, and B. Mu, *Appl. energy*, **242**: 695 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.085>
3. Z. A. Qureshi, H. M. Ali, and S. Khushnood, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **127**, Part C: 838 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.049>
4. P. Cheng, X. Chen, H. Gao, X. Zhang, Z. Tang, A. Li, and G. Wang, *Nano Energy*, **85**: 105948 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105948>
5. X. Py, R. Olives, and S. Mauran, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **44**, No. 14: 2727 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00309-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00309-4)
6. A. Sari and A. Karaipekli, *Appl. Therm. Eng.*, **27**, Iss. 8–9: 1271 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004>
7. Z. P. Liu, and R. Yang, *Appl. Sci.*, **7**, No. 6: 574 (2017); <https://doi.org/10.3390/app7060574>
8. M. Kenisarin, K. Mahkamov, F. Kahwash, and I. Makhkamova, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **200**: 110026 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110026>
9. Y. Zhao, L. Jin, B. Zou, G. Qiao, T. Zhang, L. Cong, F. Jiang, C. Li, Y. Huang, and Y. Ding, *Appl. Therm. Eng.*, **171**: 115015 (2020);

- <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115015>
10. X. L. Wang, B. Li, Z. G. Qu, J. F. Zhang, and Z. G. Jin, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **155**: 119853 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119853>
 11. X. Hu, H. Wu, X. Lu, S. Liu, and J. Qu, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **4**: 478 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00300-6>
 12. Y. Liang, Z. Tao, Q. Guo, and Z. Liu, *Journal of Energy Storage*, **39**: 102634 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102634>
 13. G. Fang, M. Yu, K. Meng, F. Shang, and X. Tan, *Energy Fuels*, **34**, No. 8: 10109 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00955>
 14. D. Elwell, R. S. Feigelson, and G. M. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, Iss. 5: 1021 (1983); <https://doi.org/10.1149/1.2119877>
 15. I. Y. Sementsov, G. P. Prikhodko, S. L. Revo, A. V. Melezhyk, M. L. Pyatkovskiy, and V. V. Yanchenko, *Hydrogen Mater. Sci. Chem. Carbon Nanomater. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry* (Dordrecht: Springer: 2004), vol. **172**; https://doi.org/10.1007/1-4020-2669-2_47
 16. K. Sever, I. H. Tavman, Y. Seki, A. Turgut, M. Omastova, and I. Ozdemir, *Composites. Part B*, **53**: 226 (2013);
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.069>
 17. M. Krzesińska, *Mater. Chem. Phys.*, **87**, Iss. 2–3: 336 (2004);
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.030>
 18. O. Khliyeva, V. Zhelezny, A. Nikulin, M. Lapardin, D. Ivchenko, and E. Palomo del Barrio, *Proc. 11th Int. Conf. 'Nanomaterials: Applications & Properties' (September 5–11, 2021, Odesa, Ukraine)*, TPNS04-2;
<https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568522>
 19. Ya. Hlek, O. Khliyeva, D. Ivchenko, N. Lapardin, V. Khalak, and V. Zhelezny, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 741 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnm.20.03.745>
 20. O. Khliyeva, V. Zhelezny, A. Paskal, Ya. Hlek, and D. Ivchenko, *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, **4**, No. 5 (112): 12 (2021);
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.239065>
 21. A. Sarı and A. Karaipekli, *Appl. Therm. Eng.*, **27**, Iss. 8–9: 1271 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004>
 22. S. Tao, S. Wei, and Y. Yulan, *J. Mater. Civ. Eng.*, **27**, Iss. 4: 04014156 (2015); [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001089](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001089)
 23. L. Xia, P. Zhang, and R. Z. Wang, *Carbon*, **48**, Iss. 9: 2538 (2010);
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.030>
 24. N. Ukrainczyk, S. Kurajica, and J. Šipušić, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **24**, No. 2: 129 (2010).
 25. A. F. Elmozughi, L. Solomon, A. Oztekin, and S. Neti, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **78**: 1135 (2014);
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.087>
 26. A. Abhat, *Sol. Energy*, **30**, Iss. 4: 313 (1983); [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(83\)90186-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(83)90186-X)
 27. S. Motahar and R. Khodabandeh, *Trans. Phenom. Nano Micro Scales*, **6**, Iss. 2: 96 (2018); <https://doi.org/10.22111/tpnms.2018.22225.1133>
 28. S. Motahar, N. Nikkam, A. A. Alemrajabi, R. Khodabandeh, M. S. Toprak, and M. Muhammed, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, **56**: 114 (2014);

- <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.06.005>
29. L. Klintberg, M. Svedberg, F. Nikolajeff, and G. Thornell, *Sens. Actuators. A*, **103**, Iss. 3: 307 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00403-X](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00403-X)
 30. J. DeSain, B. Brady, K. Metzler, T. Curtiss, and T. Albright, 45th *AIAA/ASME/SAE/ASEE Jt. Propuls. Conf. Exhib. (August 2–5, 2009, Denver, CO, USA)*; <https://doi.org/10.2514/6.2009-5115>
 31. F. O. Al Ghuol, K. Sopian, and S. Abdullah, *Journal of Thermodynamics*, **2016**: 1604782 (2016); <https://doi.org/10.1155/2016/1604782>
 32. J. Wang, H. Xie, and Z. Xin, *Thermochim. Acta*, **488**, Iss. 1–2: 39 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.01.022>
 33. P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, H. Martin, D. Mewes, and K. Schaber, *VDI Heat Atlas* (Springer: 2010), p. 1585.

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.67.Bf, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

High UV-Absorbing Films Fabricated from Low-Cost and Lightweight Materials for Bioenvironmental Application

Huda Abdul Jalil Hussien¹, Aseel Hadi², and Ahmed Hashim³

¹*Ministry of Education,
General Directorate of Kirkuk Education,
Kirkuk, Iraq*

²*College of Materials Engineering,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

³*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

High-energies-absorbing materials are fabricated as shields for bioenvironmental applications to attenuate the high photons' energies with a low cost, lightweight, and high attenuation. The films are synthesized from SiO₂/PVP/SnO₂ nanosystem. The optical characteristics of films are studied. Results show that the fabricated nanomaterials have higher absorption for high-energies' radiations. The studied optical characteristics of PVP film are improved with the rise in SnO₂-nanoparticles' content.

Матеріали, що вбирають високі енергії, виготовляються як щити для біо-екологічних застосувань задля ослаблення високих енергій фотонів із низькою вартістю, легкістю та високим загасанням. Плівки синтезуються з наносистеми SiO₂/полівінілпіролідон/SnO₂. Вивчаються оптичні характеристики плівок. Результати показують, що виготовлені наноматеріали мають більш високу абсорбцію для випромінень високих енергій. Досліджувані оптичні характеристики плівки полівінілпіролідону поліпшуються з підвищенням вмісту SnO₂-наночастинок.

Key words: SnO₂, radiations, attenuation, optical characteristics.

Ключові слова: SnO₂, випромінення, загасання, оптичні характеристики.

(Received 10 March, 2022)

1. INTRODUCTION

The composites based on polymer are generally employed in various industries. The polymeric-composites' using in the space technology decreases the final products' weight, fuel consumption, and operating costs [1]. These flexible, lightweight, cost-effective, and efficient materials' design, which provides radiation shielding to patients, have drew of many researchers' attention along the world. The composites consisting of elements or compounds with excellent attenuation characteristics like gadolinium, barium sulphate, molybdenum, copper, zirconium oxide, gold, iron oxide, lead, rhodium, tungsten, silver, bismuth and zinc were studied elsewhere. The polymers are flexible, lightweight and easy to process materials. Because of these characteristics, the polymer-matrix materials are perfect candidates to make lightweight and thin composites required to this field [2]. Polyvinyl pyrrolidone (PVP) is water soluble and polar solvent. It has good wetting characteristics and easily forms films. These properties make it a good material as a coating [3]. Poly-*N*-vinyl pyrrolidone takes special consideration between the polymers related to its excellent stability and environmentally friendly, appropriate electrical conductivity and easy processability. The reactive pyrrolidone group of PVP simply constitutes complexes with various inorganic salts, biomacromolecules, synthetic or natural functional polymers and biomolecules [4]. Improved characteristics of semi-conducting metal oxides create them to discovery approaches in several applications. Among the semi-conducting metal oxides, tin oxide has been generally studied due to its large band gap of 3.6 eV and its potential fields in different approaches such as liquid-crystal displays, solar cells, photovoltaic cells, and gas sensors [5]. SnO₂-nanostructures' multifunctionality arises related to their large band gap, high surface-to-volume ratio, high exciton binding energy of 130 meV at room temperature (300 K), variation of remarkable resistivity in gaseous environment, chemical, mechanical and thermal stabilities, *etc.* Optoelectronic characteristics of SnO₂ depend on the impurities' presence and its stoichiometry with respects to oxygen [6].

The present work aims to synthesize the SiO₂/PVP/SnO₂ nanosystem as high-energies-absorbing material for high photons' energies.

2. MATERIALS AND METHODS

Films of PVP-SnO₂ nanosystem on silicon oxide (SiO₂) slides were synthesized. The PVP solution was synthesized by dissolving 0.5 gm of PVP in the distilled water (20 ml). The tin oxide was added to PVP solution with various ratios: 1.5, 3, 4.5 wt.%. The optical

characteristics were tested in a range of wavelengths from 300 to 800 nm by spectrophotometer (UV/1800/ Shimadzu).

Coefficient of absorption (α) was measured by the relation [7–9]:

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

(A —the absorbance, t —the thickness of the sample).

The energy gap can be considered *via* [10, 11]:

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^r \quad (3)$$

(D —constant, $h\nu$ —energy of light photon, E_g —energy gap, and $r = 2$ for the allowed indirect transition).

The extinction coefficient k is given by [12, 13]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (4)$$

The optical conductivity was given by [14, 15]:

$$\sigma = \alpha n c / (4\pi). \quad (5)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents the absorbance behaviour with wavelength of photons for the films. The absorbance of PVP polymer rises with the rise in SnO₂ nanoparticles (NPs) ratio that is due to increase in the charge-carriers' numbers [16–20]; hence, the transmission will decrease as shown in Fig. 2.

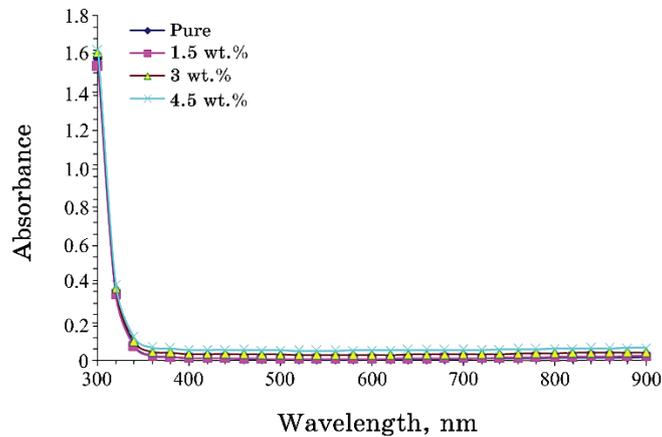


Fig. 1. Absorbance behaviour with wavelength of photons for the films.

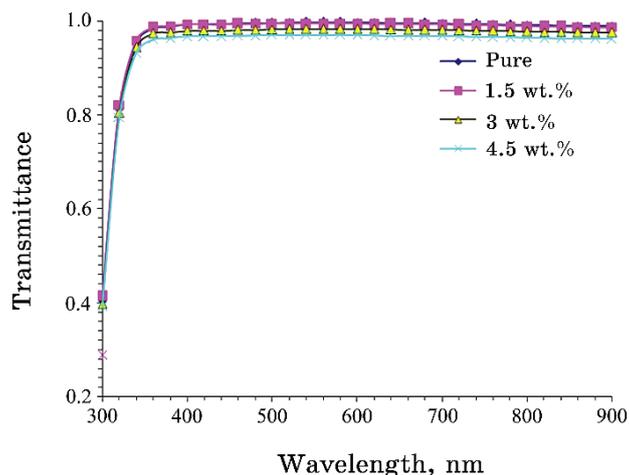


Fig. 2. Transmittance behaviour with wavelength of photons for the PVP/SnO₂ films.

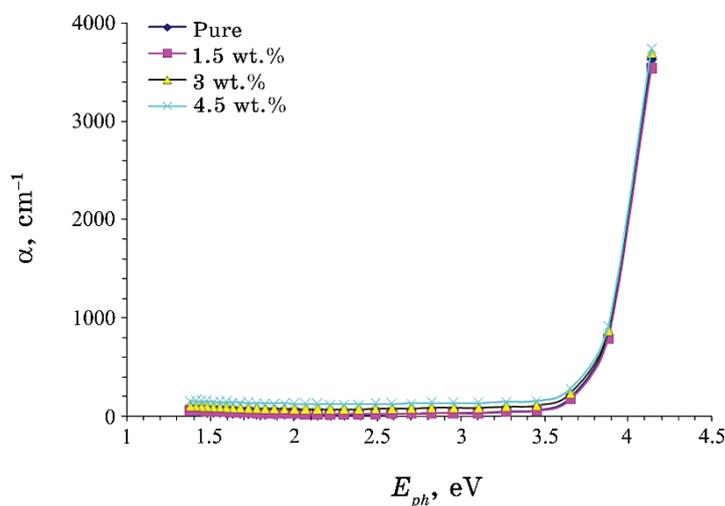


Fig. 3. Absorption coefficient with energy of photon for SiO₂/PVP/SnO₂ nanosystem.

Figure 3 shows the absorption coefficient with energy of photon for SiO₂/PVP/SnO₂ nanosystem. The absorption coefficient of PVP polymer is rising with the rise of SnO₂ NPs' content that is related to rise of the charge-carriers' numbers [21].

Figure 4 shows the energy-gap values for SiO₂/PVP/SnO₂ nanosystem. From this figure, the energy gap of PVP is reduced with rise in SnO₂ NPs' content that is due to the certain imperfec-

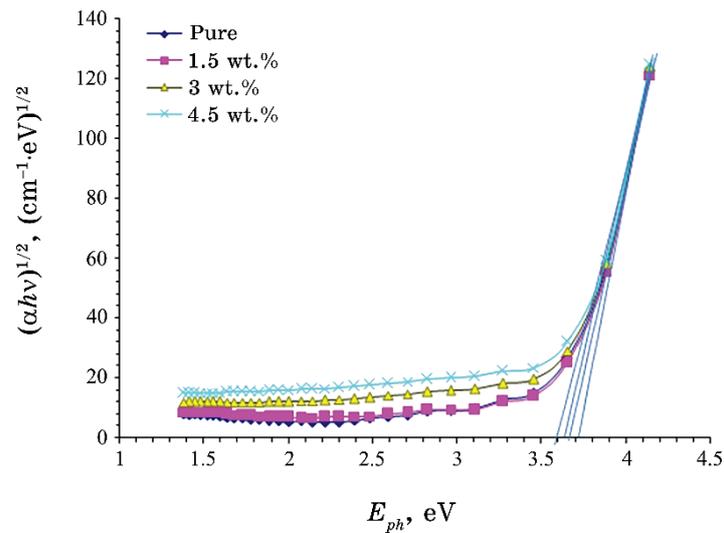


Fig. 4. Energy-gap values for allowed indirect transition.

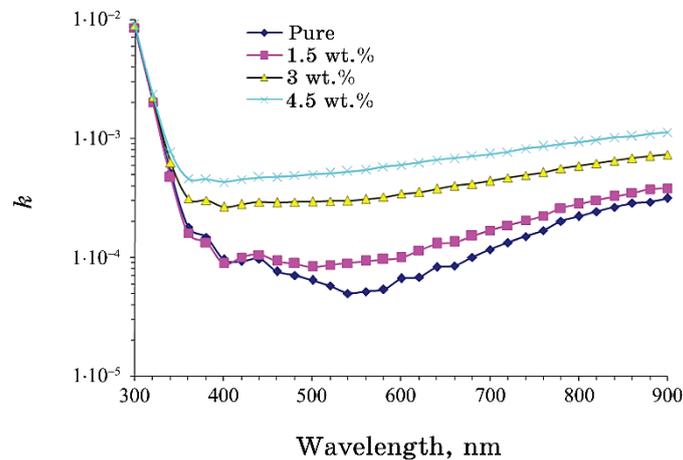


Fig. 5. Extinction coefficient variation with wavelength for $\text{SiO}_2/\text{PVP}/\text{SnO}_2$ nanosystem.

tions' formation in the nanosystem. These imperfections create the localized levels in the band gap [22–24].

Figure 5 represents the extinction coefficient variation with wavelength for $\text{SiO}_2/\text{PVP}/\text{SnO}_2$ nanosystem. From this figure, the extinction coefficient of PVP film rises with the rise in SnO_2 NPs' ratio and wavelength of photon. The increase in k is attributed to the rise of the absorption coefficient [25–28].

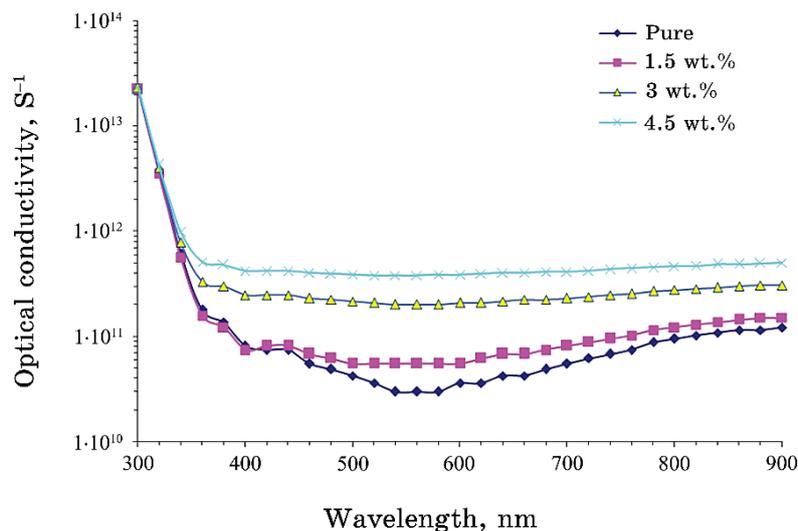


Fig. 6. Optical conductivity of $\text{SiO}_2/\text{PVP}/\text{SnO}_2$ nanosystem.

Figure 6 demonstrates the optical conductivity of $\text{SiO}_2/\text{PVP}/\text{SnO}_2$ nanosystem. The optical conductivity of PVP increases with rising SnO_2 NPs' content that is related to increase of the localized-states' density in the band structure; therefore, the coefficient of absorption increases, and, hence, the conductivity of optical will increase with rise in the nanoparticles' content and photon energy [29, 30].

4. CONCLUSIONS

In this work, shields of high-energies-absorbing materials were fabricated to attenuate the high photons' energies for bioenvironmental applications with high attenuation, low cost and lightweight. These shields are fabricated from $\text{SiO}_2/\text{PVP}/\text{SnO}_2$ nanosystem. Results indicate that the fabricated nanomaterials have higher absorption for high-energies' radiations. The optical characteristics of PVP polymer were enhanced with the rise in SnO_2 NPs' ratio.

REFERENCES

1. V. I. Pavlenko, N. I. Cherkashina, and R. N. Yastrebinsky, *Heliyon*, **5**, No. 5: E01703 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01703>
2. C. C. P. Fontainha, A. T. B. Neto, A. P. Santos, and L. O. de Faria, *Mater. Res.*, **19**, No. 2: 426 (2016); <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0576>
3. K. Qiu and A. N. Netravali, *Biodegradable Polymers* (New York: Nova Sci-

- ence Publishers, Inc.: 2015), vol. 1, p. 325.
4. U. Bunyatova, Z. M. O. Rzayev, and M. Şimşek, *eXPRESS Polym. Lett.*, **10**, No. 7: 598 (2016); doi:10.3144/expresspolymlett.2016.55
 5. S. M. Priya, A. Geetha, and K. Ramamurthi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **78**: 365 (2016); doi:10.1007/s10971-016-3966-7
 6. S. Sarmah and A. Kumar, *Indian J. Phys.*, **84**, No. 9: 1211 (2010); doi:10.1007/s12648-010-0109-9
 7. M. Jothibas, C. Manoharan, S. Johnson Jeyakumar, and P. Praveen, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **26**: 9600 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3623-x>
 8. 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>
 9. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
 10. T. Abdel-Baset, M. Elzayat, and S. Mahrous, *Int. J. of Polym. Sci.*, **2016**: Article ID 1707018 (2016); <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1707018>
 11. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, No. 11: 1014 (2019).
 12. Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, and S. I. Ahmed, *Alexandria Eng. J.*, **61**, No. 5: 3375 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.051>
 13. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593
 14. C. Tyagi and A. Devi, *Journal of Advanced Dielectrics*, **8**, No. 3: 1850020 (2018); doi:10.1142/S2010135X18500200
 15. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
 16. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 346 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
 17. 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>
 18. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 19. A. Hashim, E. H. Abdullah, F. L. Rashid, and A. Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 3: 697 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.697>
 20. 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
 21. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
 22. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
 23. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
 24. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>

25. 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)
26. F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, No. 9: 439 (2013).
27. 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>
28. 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).
29. 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)
30. A. Atta, M. M. Abdelhamied, A. M. Abdelreheem, and M. R. Berber, *Polymers*, **13**, No. 8: 1225 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13081225>

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.07.Pr, 81.70.Fy, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.64.M-, 87.85.Rs

Fabrication, Structural and Biological Application of SiC/TaC-Nanoparticles-Doped Polycarbonate (PC)

Wissam Obeis Obaid¹ and Ahmed Hashim²

¹*Ministry of Education,
Bab Al-Sharqi,
Baghdad, Iraq*

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

The structural properties of polycarbonate/silicon carbide–tantalum carbide nanocomposites are investigated for antibacterial application. The nanocomposites are prepared by casting method with various ratios of SiC/TaC nanoparticles: 1.2, 2.4, 3.6 and 4.8 wt.%. The experimental results show that high distribution of SiC–TaC nanoparticles inside the polycarbonate matrix. The antibacterial activity of the nanocomposites increases with the increase in the SiC–TaC-nanoparticles' concentration. Finally, the prepared nanocomposites have high antibacterial activity with a low cost, flexibility and lightweight.

Досліджено структурні властивості нанокмполімерів полікарбонат/карбід Силіцію–карбід Танталу для антибактеріального застосування. Нанокмполімери одержують методом лиття з різними співвідношеннями наночастинок SiC/TaC: 1,2, 2,4, 3,6 і 4,8 мас.%. Результати експерименту показують високий розподіл наночастинок SiC–TaC всередині полікарбонатної матриці. Антибактеріальна активність нанокмполімерів зростає зі збільшенням концентрації SiC–TaC-наночастинок. Нарешті, підготовлені нанокмполімери мають високу антибактеріальну активність з низькою вартістю, гнучкістю та легкістю.

Key words: polycarbonate, tantalum carbide, SiC, nanocomposites, antibacterial agent.

Ключові слова: полікарбонат, карбід Танталу, SiC, нанокмполімери, антибактеріальний засіб.

(Received 14 February, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymer nanocomposite materials have attracted increasing attention recently because of their unique physical and chemical properties resulting from the combination of organic and inorganic materials in single compounds. Polymer nanocomposites are defined as materials, in which inorganic nanomaterials are embedded into the organic polymer matrix [1]. Nanocomposites consist of polymers, which may be natural or synthetic, and they are nanomaterials, which refer to materials with nanosize topography or composed of nanosize structural components [2].

Although the terms 'nanomaterials' and 'nanocomposite' represent new and exciting areas in materials science, they have been used for centuries when they exist in nature. However, methods for characterizing and controlling the structure at the nanoscale have been stimulated much later only [3]. Polycarbonate (PC) as a thermoplastic polymeric matrix is considered of hardest polymer materials with the transparency of highest level. Then, films of polycarbonate-based nanocomposites manifest not only flexibility but excellent tensile strength as well [4]. Tantalum carbide TaC demonstrates huge individual characteristics like very elevated melting point, elevated hardness, high elastic modulus, elevated density, and excellent chemical stability [5]. Silicon carbide SiC is one of major fillers for developed elevated-power and elevated-temperature electronic fields. SiC has devised in the structural ceramics improvement with elevated behaviour in the materials' fabrication, which demands a low thermal-expansion coefficient and elevated thermal-conductivity properties [6].

Carbides' nanocomposites were tested for thermal-energy storage and saving solar energy [7, 8]. The nanoinorganic and inorganic-material-doped polymers have various applications in different fields like electronics and optoelectronics [10–28], sensors [29–34], bioenvironmental, radiation shielding and antibacterial agents [35–41]. The present work aims to prepare of PC/SiC–TaC nanostructures for antibacterial application.

2. MATERIALS AND METHODS

Polycarbonate (PC)–tantalum carbide (TaC)–silicon carbide nanostructures' films were fabricated by employing the casting method. The polymer (PC) solution was synthesized by dissolving of 1 gm in chloroform (30 ml). The SiC–TaC nanoparticles were added with ratio (1:1) to solution (PC) by contents of 1.2%, 2.4%, 3.6%, and 4.8%. The structural characteristics of PC/SiC–TaC nanostructures were measured using optical microscopy and FE–SEM; anti-

bacterial activity was investigated by diffusion method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 show the images of PC/SiC–TaC nanocomposites for samples with different concentrations of SiC–TaC nanoparticles at magnification power (10×). The figure shows that the SiC–TaC nanoparticles (NPs) are aggregated as clusters at low concentrations. When the concentration of SiC–TaC nanoparticles is increasing, the nanoparticles form paths of network inside the polymer matrix [42].

Figure 2 shows the scanning electron microscopy (FE–SEM) images of PC/SiC–TaC nanocomposites. The film surfaces morphology of the PC/SiC–TaC nanocomposites show many aggregates or chunks of randomly distributed nanoparticles on the film surfaces [43].

The antibacterial properties of the PC/SiC–TaC nanocomposites were studied against gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria, and the obtained data are presented in Figs. 3, 4. The antibacterial mechanism of SiC–TaC nanoparticles is like the creation of reactive oxygen species (ROS), the interaction of nanoparticles with bacteria and then damaging the bacterial cell [44]. Numerous studies have shown that the antibacterial mechanism of nanoparticles is owing to the construction of (ROS) such as superoxide anion O_2^- . It has been reported that the increase of the surface area of particles clues to an increase of the O_2^- concentration and, therefore,

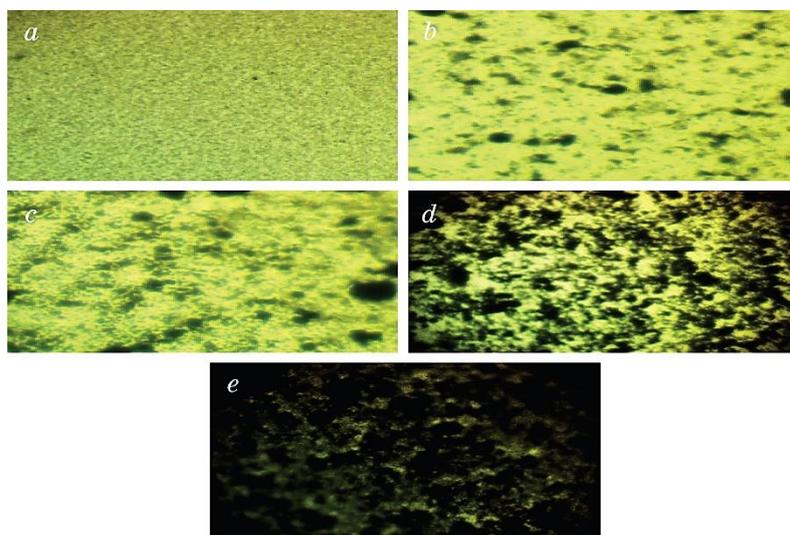


Fig. 1. Microscope images (×10): (a) pure PC, (b) 1.2 wt.% SiC–TaC NPs, (c) 2.4 wt.% SiC–TaC NPs, (d) 3.6 wt.% SiC–TaC NPs and (e) 4.8 wt.% SiC–TaC NPs.

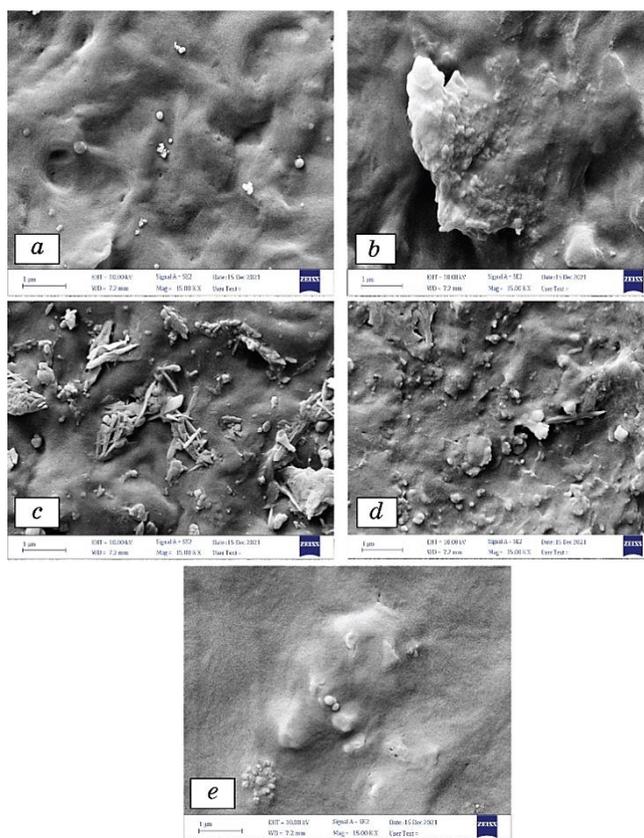


Fig. 2. FE-SEM analysis of (PC/SiC-TaC) nanocomposites: (a) pure PC (b) 1.2 wt.% SiC-TaC NPs, (c) 2.4 wt.% SiC-TaC NPs, (d) 3.6 wt.% SiC-TaC NPs and (e) 4.8wt.% SiC-TaC NPs.

results in a many effective damage of the cell wall of the bacteria [45]. This indicates that chemical changes have occurred in the proteins in the cell wall of the bacteria [46]. The nanocomposites are carrying the positive charges, and the microbes are having the negative charges, which create the electromagnetic attraction between the nanoparticles of nanocomposites and the microbes, and the microbes will be oxidized and die instantly [47].

4. CONCLUSIONS

The present work includes the preparing the PC/SiC-TaC new nanocomposite films. The structural properties of the (PC/SiC-TaC) nanocomposite were studied to use for antibacterial applications. The antibacterial activity results for the PC/SiC-TaC nanocomposites show

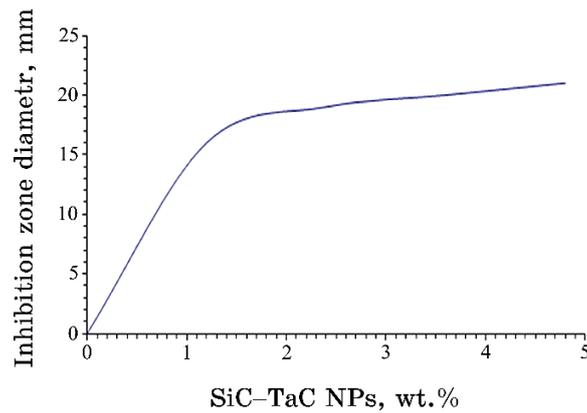


Fig. 3. Antibacterial effect of (PC/SiC-TaC) as a function of (SiC-TaC) nanoparticles' concentration on positive-gram (*S. aureus*) bacteria.

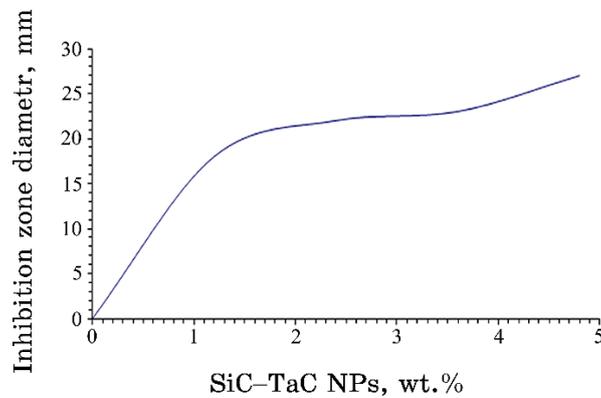


Fig. 4. Antibacterial effect of (PC/SiC-TaC) as a function of (SiC-TaC) nanoparticles' concentration on gram-negative (*E. coli*) bacteria.

that the inhibition-zone diameter increases with increasing the concentration of SiC-TaC nanoparticles against gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria.

REFERENCES

1. A. M. Al-Baradi, S. F. Al-Shehri, A. Badawi, A. Merazga, and A. A. Atta, *Results in Physics*, **9**: 879 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.039>
2. A. H. Doulabi, K. Mequanint, and H. Mohammadi, *Materials (Basel)*, **7**, No. 7: 5327 (2014); <https://doi.org/10.3390/ma7075327>
3. P. M. Ajayan, P. Redlich, and M. Rühle, *Journal of Microscopy*, **185**, No. 2: 275

- (1997); doi:10.1046/j.1365-2818.1997.1670730.x
4. M. Eskandari, M. Najafi Liavali, R. Malekfar et al., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **30**: 5283 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01644-0>
 5. Z. Yu, Y. Yang, K. Mao, Y. Feng, Q. Wen, and R. Riedel, *Journal of Advanced Ceramics*, **9**, No. 3: 320 (2020).
 6. F. J. Tommasini, L. C. Ferreira, L. G. P. Tienne, V. d. O. Aguiar, M. H. P. d. Silva, L. F. d. M. Rocha, and M. d. F. V. Marques, *Materials Research*, **21**, No. 6: e20180086 (2018); <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0086>
 7. Abbas Sahi Shareef, Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, No. 11: 1041 (2019); <https://www.ijstr.org/final-print/nov2019/Water-polyethylene-Glycol-sic-wc-And-ceo2-wenanofluids-For-Saving-Solar-Energy-.pdf>
 8. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323
 9. 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>
 10. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 11. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
 12. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021); <https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
 13. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 14. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
 15. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w>
 16. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2>
 17. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling* (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
 18. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon* (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 19. A. Hashim, *Opt Quant Electron.*, **53**: (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 20. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
 21. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 22. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
 23. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 24. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>

25. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
26. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
27. Hind Ahmid Mohammed Roof, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: 1659 (2019); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590)
28. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30** (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
29. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
30. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
31. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nano-sistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
32. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nano-sistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
33. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1963** (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1963/1/012005](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1963/1/012005)
34. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879** (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032110)
35. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591>
36. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 448 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551>
37. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 346 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537>
38. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1561>
39. 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>
40. K. H. H. Al-Attayah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1526](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1526)
41. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 346 (2018).
42. O. G. Abdullah, D. R. Saber, and L. O. Hamasalih, *Univers. J. Mater. Sci.*, **3**, No. 1: 1 (2015); [doi:10.13189/ujms.2015.030101](https://doi.org/10.13189/ujms.2015.030101)
43. M. F. Hassan and S. Z. M. Yusof, *Microsc. Res.*, **2**, No. 2: 30 (2014); [doi:10.4236/mr.2014.22005](https://doi.org/10.4236/mr.2014.22005)
44. Z.-X. Tang and B.-F. Lv, *Brazilian J. Chem. Eng.*, **31**: 591 (2014).
45. A. Hashim, I. R. Agoool, and K. J. Kadhim, *Mater. Sci. Mater. Electron*, **29**: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>
46. L. Huang, D.-Q. Li, Y.-J. Lin, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, *Inorg. Biochem*, **99**, No. 5: 986 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.12.022>
47. S. Ravikumar and R. Gokulakrishnan, *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.*, **4**, No. 2: 157 (2012).

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.Fk, 82.39.Rt, 87.14.ej, 87.15.mq, 87.19.X-, 87.50.sg

The State of Antioxidant Systems and Lipids' Peroxidation Under the Action of Complex Substances

V. O. Vekshyn¹, L. P. Abramova¹, and E. R. Grabovetska²

¹*Kharkiv National Medical University,
4, Nauky Ave.,
UA-61022 Kharkiv, Ukraine*

²*V. N. Karazin Kharkiv National University,
4, Svobody Sq.,
UA-61022 Kharkiv, Ukraine*

The article presents the prospects for nanomaterials' application in medicine, biology, and pharmacology. The possibility of nanoparticles' usage as contrast agents for tomography, luminophores, and biologically active substances is shown. At the same time, the potential toxic effect on living organisms of the concerned substances is indicated, in particular, the possibility of free-radicals' formation. These substances are capable of triggering the chain reaction of free-radicals' transformations, which can result in the development of pathological processes. To clarify this issue, effects of the complex substance composed of lanthanides' nanoparticles on the biochemical parameters of free-radical processes have been studied in experiment. The results show that infusion of the preparation induces an increase in the content of diene conjugates and TBA-reactive products. Moreover, the content of sulfhydryl groups reduces significantly as compared with the intact group. Catalase activity also decreases, while superoxide dismutase activity increases. Thus, the results show that the substance concerned affects the processes of free-radical oxidation. However, the effect depends on a number of factors, and additional studies are needed to determine the contribution of each of them.

У статті зазначено перспективи застосування наноматеріалів у медицині, біології та фармакології. Показано можливість використання наночастинок як контрастних реагентів для томографії, люмінофорів і біологічно активних речовин. При цьому вказується на можливість потенційного токсичного впливу цих матеріалів на живі організми, зокрема ініціювання вільних радикалів або інтермедіатів радикальної природи, які здатні запускати ланцюговий механізм вільнорадикальних перетворень, що врешті-решт може призводити до розвитку патологічних процесів. Для з'ясування цього питання проведено експериментальні

дослідження стосовно впливу розчину комплексного препарату, складеного з наночастинок лантаноїдів на біохемічні показники вільнорадикальних процесів. Результати показали, що після інфузійного введення даного препарату спостерігалось підвищення вмісту дієнових кон'югатів і ТБК-активних продуктів. При цьому вміст сульфгідрильних груп достовірно знижувався в порівнянні з даними інтактної групи. Активність каталази також залишалась зниженою, тоді як активність супероксиддисмутази підвищувалась. Таким чином, результати показали, що даний препарат впливає на процеси вільнорадикального окиснення, однак цей вплив залежить від ряду чинників, і для з'ясування внеску кожного з них потрібні додаткові дослідження.

Кew words: nanoparticles, lanthanides, toxicity, radicals, enzymes.

Ключові слова: наночастинки, лантаноїди, токсичність, радикали, ферменти.

(Received 23 February, 2022; in revised form, 29 June, 2022)

1. INTRODUCTION

Recently, inorganic nanomaterials based on rare-earth metals are of particular scientific interest [1, 2].

Low toxicity and unique optical properties allow them to be intensively used in biology, pharmacology, and medicine [3].

Colloidal solutions containing lanthanide ions are most commonly used [4]. They are used in medicine both in the treatment of cancer and as contrast agents in tomography. The use of these solutions allows luminescence analysis of cells due to autoluminescence of biological material [5]. Metals' orthovanadates activated by rare-earth elements are considered particularly effective luminophores [6].

Terbium and europium ions with filled $4f$ energy level are of greatest interest for luminescent-labels' creating [7].

Luminescent systems based on lanthanide ions show great solubility, biocompatibility and low toxicity, which contribute to their application [8]. Therefore, studies in this field are of considerable interest.

It is known that lanthanides are able to regulate effectively biochemical processes in cells [9]. Since the ionic radius of lanthanum is almost the same as that of calcium, it can sometimes replace calcium and directly affect calcium-dependent processes in cells. Interaction of nanoparticles with blood components is of particular interest because they are the first substances that injected nanoparticles meet [10]. Being introduced into the bloodstream, nanoparticles adsorb plasma proteins on their surface. These interactions make

significant changes in the properties of nanoparticles, such as aggregation state, surface chemistry, and surface charge, which affect their functionality [11].

The above-mentioned ability of lanthanides to influence the structure of a protein is widely used in medicine. For example, lanthanides can be used as anticoagulants (inhibit prothrombin synthesis).

It is also known that, in the human body, lanthanides are able to accumulate in cancerous tumours in large quantities and disrupt calcium, magnesium and phosphorus metabolism in them. This property determines the use of radioactive isotopes of lanthanides in oncology. Lanthanum compounds reduce accumulation of calcium in the skin that positively affects its elasticity and prevents the appearance of wrinkles. In addition, lanthanide ions have an affinity for phospholipids that helps to stabilize the cell membrane by blocking of ion channels [12].

Biological properties of lanthanides are mainly due to the presence of *f*-electrons in the electronic shells, which create the effect of magnetic microfields. This effect explains the ability of lanthanides to increase the phagocytic activity of leukocytes. In addition, the organic complexes of lanthanum in biological systems contribute to the removal of heavy metals, have osmotic activity, bactericidal properties, as well as accelerate wound healing and skin regeneration.

Nanoparticles have specific physicochemical properties and biological effects on living organisms, which make them possible to be potentially used in biological analysis and medicine. Therefore, the study of the potential risk of effects of nanomaterials on health and environment is very actual [13]. The risk of pathologies caused by nanomaterials is not yet completely clear; therefore, investigation of toxic effects of nanoparticles today is becoming the new direction in experimental medicine [14].

According to the literature data [15], toxicity of nanoparticles directly depends on their size and, therefore, on the specific surface area, which causes high chemical activity. The smaller the particle size, the larger its specific surface and the higher the degree of substance toxicity [17].

Thus, nanoparticles entering the body can cause formation of highly reactive intermediates or free radicals participating in many biochemical reactions. These products can catalyse free-radical oxidation and can be harmful because they trigger the chain reaction of new free-radicals' formation [18]. Free-radical products can interact with lipid components of membranes leading to the formation of lipid hydroperoxides. As a rule, their excessive accumulation leads to change of membranes' structure, alteration of their physi-

cochemical properties, disturbance of ion transport, *etc.*

Modification of the components of cell membranes caused by free-radical oxidation affects all its functions. This results in disruption of the functioning of cells, imbalance in regulatory processes, decline in tissue repair potential, and, as a result, the development of irreversible pathological processes, which form the base of various diseases in individual organs and systems of the body, such as inflammation, immune status disorders, endocrine disorders, and cardiovascular diseases, *etc.* [19]. The intensity of free radical processes in cells and tissues is controlled by physiological antioxidant (AO) systems. They inhibit the processes, which contribute to the destruction of cell membranes inhibiting free-radical oxidation of lipids and other biological compounds [20].

Metal ions with variable valence are also an equally important factor of the regulation of free-radical oxidation in cells and tissues. They are in the composition of the active centres of some enzymes including antioxidant ones. They catalyse many biochemical reactions being in a free state or in the form of complex compounds with proteins and other substances [21].

Some enzymes involved in the inactivation of certain products of lipid peroxidation can also be attributed to substances exhibiting an antioxidant effect. These include: superoxide dismutase that limits formation of reactive oxygen species and inactivates the superoxide anion radical; catalase that decomposes hydrogen peroxide H_2O_2 into water and molecular oxygen; glutathione-related enzymes involved in the utilization of lipid hydroperoxides, which help to reduce their toxic effects on membranes and prevent the initiation of secondary reactions of free-radical oxidation. Without direct participation in non-enzymatic reactions, AO enzymes affect their intensity by inactivation of either initiators or products of chain reaction and, thereby, reducing the possibility of chain propagation [22].

Nitric oxide (NO) is of great interest in the fields of biology and medicine. It is a highly reactive short-lived free radical, which can control many functions and biochemical processes in cells. Nitric oxide regulates the intracellular concentration of Ca^{2+} ions, transport and consumption of O_2 in tissues, affects activity of number of enzymes, and acts as an important neuromediator that transmits a signal between the central and peripheral nervous systems [23].

Nitric oxide causes intensification of vascular permeability, formation of edema, and subsequent development of inflammatory response. In this case, nitric oxide combines with superoxide radical and forms a peroxynitrite anion ($ONOO^-$), which contributes to DNA damage and mutations. Thus, peroxynitrite anion is involved in the oxidative stress developing. Nitric oxide is irreversibly inac-

tivated by superoxide radical in the wall of a blood vessel or by free oxygen in a solution. Reaction of nitric oxide with oxygen is accompanied by formation of stable end products—nitrites and nitrates, which are indirect markers of the nitric-oxide concentration in the body.

Thus, it can be concluded that lipid peroxidation is not only a universal modifying of the properties, structure and function of biological membranes, but it is also an important physiological regulator of normal cell activity, and nitric oxide is one of the key links in the oxidative stress pathophysiology.

Studying the mechanisms of oxidative stress development and preventing its detrimental effects open up new prospects for medical science.

The aim of this work is to study the effect of $\text{CdVO}_4\text{Eu}^{3+}$ preparation on a number of biochemical parameters of free-radical processes.

2. MATERIALS AND METHODS

The authors declare that all the procedures and experiments of this study respect the ethical standards in the Helsinki Declaration of 1975, as revised in 2008 (5), as well as the national law. All institutional and national guidelines for the care and use of laboratory animals were followed.

The experiments were carried out using 25 sexually mature WAG line female rats with weight of 180–200 g. Rats were divided into 2 groups:

- group 1 included 15 rats, which received intramuscular injections of the $\text{CdVO}_4\text{Eu}^{3+}$ ($C = 0.2 \text{ g/l}$) preparation once a day at a dose of 1 mg/kg;
- group 2 included 10 intact rats.

The blood was taken from the caudal vein in test tubes with EDTA solution after the 1st, 3rd, and 5th injections. The following lipid peroxidation (LPO) parameters were determined in the blood plasma: the content of diene conjugates (DCs), thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), sulfhydryl groups (SH-groups), total nitric oxide metabolites (*m*NO), nitrates and nitrites. The activity of antioxidant enzymes' catalase and superoxide dismutase (SOD) was determined in erythrocyte haemolysates. Determination of the DCs level was done in accordance with Ref. [24]. The method is based on lipid peroxidation-products' determination in the blood using absorption of ultraviolet monochromatic light flux by lipid extract. Determination of the malondialdehyde (MDA) concentration was carried out according to Uchiyama M. & Michara M. using reaction with thiobarbituric acid (TBA) [25]. The method is based on the

interaction of MDA with two molecules of thiobarbituric acid (TBA) at a temperature of 90–100°C. Coloured trimethine complex with maximum absorption is formed. Catalase activity was determined by the rate of hydrogen peroxide H₂O₂ utilization. The method is based on the ability of H₂O₂ to form a stable coloured complex with molybdenum salts [26]. The activity of SOD was determined by the quercetin-oxidation method [27]. The method is based on the ability of SOD to inhibit the quercetin-autooxidation reaction at pH = 10 in the presence of tetramethylethylenediamine. The content of SH-groups was determined spectrophotometrically using Ellman's reagent [28]. The content of total nitrogen-oxides' metabolites was determined according to Ref. [29]. The method is based on the ability of primary aromatic amines to form intensely coloured diazo compounds in the presence of nitrous acid. Determination of nitrite content was carried out according to Ref. [30]. The method is based on photometric measurement of colour intensity of a pink-raspberry-coloured azocompound, which is formed by the reaction of nitrites with alpha-naphthylamine and sulfanilic acid (Griss reagent) in acidic medium. The reaction is specific for nitrites. Statistical processing was carried out according to the standard method by means of the Student's *t*-test.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained (Table 1) show that the first administration of the studied substance did not provoke significant changes in the LPO parameters in rats of group 1. The levels of peroxide products—DCs and TBARS coincide with intact values.

Intensification of peroxidation processes was observed after the

TABLE 1. Influence of the CdVO₄Eu³⁺ on the LPO parameters.

Indexes	Intact, <i>n</i> = 10	Terms		
		after 1 administration, <i>n</i> = 15	after 3 administrations, <i>n</i> = 15	after 5 administrations, <i>n</i> = 15
Diene conjugates, mmol/L	19.26 ± 1.83	20.68 ± 2.36	23.74 ± 2.23 * <i>P</i> ₁ < 0.05	30.16 ± 3.16 * <i>P</i> ₁ < 0.05
TBA reac- tive sub- stances, mcmol/L	3.83 ± 0.33	3.79 ± 0.33	5.11 ± 0.36 * <i>P</i> ₁ < 0.05	5.53 ± 0.45 * <i>P</i> ₁ < 0.05

Note: **P*₁—statistically significant *versus* intact.

TABLE 2. Influence of the CdVO₄Eu³⁺ on the AO systems.

Indexes	Intact, <i>n</i> = 10	Terms		
		after 1 administration, <i>n</i> = 15	after 3 administrations, <i>n</i> = 15	after 5 administrations, <i>n</i> = 15
SH-groups, mmol/L	5.65 ± 0.63	5.40 ± 0.57	6.35 ± 0.61	2.91 ± 0.27 * <i>P</i> ₁ < 0.05
Catalase activity, U/L	3.25 ± 0.38	3.05 ± 0.33	2.82 ± 0.32	2.76 ± 0.32
Superoxide dismutase activity, U/L	4.96 ± 0.48	4.80 ± 0.31	5.57 ± 0.56	5.90 ± 0.56 * <i>P</i> ₁ < 0.05

Note: **P*₁—statistically significant *versus* intact.

3rd injection of the studied preparation as evidenced by the increased plasma content of lipids peroxidation products—DCs and TBARS. The level of DCs in rats of group 1 was elevated on average by 23%; the concentration of TBARS was increased by 33–34%.

Peroxidation activity continued to increase after the 5th injection in rats of group 1. The content of peroxide-oxidation products was significantly higher than both intact values and results after the 3rd injection.

Introduction of the substance also influenced the work of protective antioxidant systems (AO) in a certain way (Table 2). The single injection of the preparation did not cause any changes in the studied parameters: the level of SH-groups in the blood plasma remained within the intact values; the activity of AO enzymes was not affected.

There was a tendency to increase the concentration of SH-groups in plasma after the 3rd administration, although the differences with the intact values were not significant. At this stage of the study, a slight decrease in the activity of catalase was noted, and the activity of another AO enzyme, SOD, on the contrary, tended to increase (Table 2).

The content of SH-groups was changed significantly after the 5th injection: it decreased almost 2 times compared to the intact group. Catalase activity remained decreased, while SOD activity continued to increase and was 20–30% higher than intact values (the differences are significant, *P*₁ < 0.05).

CdVO₄Eu³⁺ administration influenced the nitric-oxide system most significantly (Table 3).

After the 1st administration, plasma contents of *m*NO, nitrates and nitrites were tended to increase, however, the differences with

TABLE 3. Influence of the $\text{CdVO}_4\text{Eu}^{3+}$ on the level of nitric-oxide metabolites.

Indexes	Intact, <i>n</i> = 10	Terms		
		after 1 administration, <i>n</i> = 15	after 3 administrations, <i>n</i> = 15	after 5 administrations, <i>n</i> = 15
Total metabo- lites of nitric oxides, mcmol/L	42.04 ± 3.77	47.57 ± 3.65	55.74 ± 6.27 [*] <i>P</i> ₁ < 0.05	45.95 ± 4.98
Nitrates, mcmol/L	36.37 ± 3.26	40.91 ± 3.63	47.53 ± 5.28 [*] <i>P</i> ₁ < 0.05	40.04 ± 5.11
Nitrites, mcmol/L	5.67 ± 0.49	6.65 ± 0.40	8.21 ± 0.73 [*] <i>P</i> ₁ < 0.05	5.91 ± 0.50

Note: ^{*}*P*₁—statistically significant *versus* intact.

the intact values were not significant.

Later, after the 3rd injection, accumulation of the metabolites in rats of group 1 continued to increase, and experimental values exceeded the intact ones: for *mNO* content, by 32%; nitrates, by 30%; nitrites, by 44% (*P*₁ < 0.05).

By the end of the experiment, the content of nitric-oxide metabolites as well as nitrates and nitrites in the blood plasma decreased to intact values and completely corresponded to the normal level.

Thus, it can be concluded that the experimental substance $\text{CdVO}_4\text{Eu}^{3+}$ influences free-radical oxidation processes, in particular, lipid peroxidation and AO systems, and response of the studied systems was ambiguous. A single administration of the substance caused changes only in the NO metabolism system that was manifested in increase in *mNO*, nitrates' and nitrites' contents in the blood plasma of rats. Intensification of nitric-oxide formation after the 1st injection can be explained as a nonspecific response of the body to any external effect. NO radical is able to trigger a cascade of free-radical reactions in the cells, which leads to the activation of LPO.

Experimental results show that the 3rd injection induced intensive formation of *mNO*, nitrates and nitrites as well as peroxide products—DCs and TBARS. Such activation of free-radical reactions caused significant shifts in the function of protective AO systems. After the one injection, the level of SH-groups, activity of catalase and SOD did not change, but then, after the 3rd injection, activity of catalase decreased and activity of SOD increased that, obviously, was a compensatory reaction of the protective AO systems.

After the 5th injection, levels of *m*NO, nitrates and nitrites corresponded to intact values, but the concentration of SH-groups was significantly reduced that indicated the depletion of AO resources of the glutathione system. Intensity of LPO continued to increase that was expressed in high concentrations of DCs and TBARS (differences with the intact group were significant). The data obtained indicate that the administration of CdVO₄Eu³⁺ has destructive effect on cell membranes.

The substance concerned did not cause acute intoxication during the entire experimental period. Rats were mobile, active; they did not show a decrease in appetite, the stool was normal, the coat was smooth, clean, and the skin was without lesions.

4. CONCLUSIONS

Administration of CdVO₄Eu³⁺ nanocrystals did not cause acute intoxication in experimental animals, but affected free-radical oxidation processes depending on the number of injections of the substance.

— The first administration of nanocrystals did not cause any significant changes but minor changes in the NO metabolism were observed. This fact can be attributed to a non-specific response of the body to any external influence.

- After the 3rd injection, peroxide processes as well as activity of protective antioxidant systems were intensified. Further administration of the substance caused increasing of peroxidation activity and depletion of protective antioxidant systems.
- After the 5th injection, serum levels of NO metabolites returned to normal intact values.
- Reducing concentrations of NO metabolites in the liver, kidneys, and brain after the 5th injection can be explained by decrease in the prooxidative effect of nanocrystals in the body due to the compensatory action of antioxidant systems.
- The ambiguity of the data obtained shows selective accumulation of nanocrystals in different organs and requires additional studies to identify specific effects of the substance on target organs.

It is still hard to evaluate degree of toxicity of CdVO₄Eu³⁺ due to the short time of experiment.

Most of the biochemical parameters returned to normal values by the end of the study. Increased contents of DCs and TBARS in the blood plasma of rats are probably due to the presence of Cd (cadmium) in the preparation, which can cause metabolic disturbances, or due to the presence of V (vanadium), which enhances tissue oxygen uptake and, thus, can activate LPO.

Additional experiments are needed to determine the degree of

toxicity of $\text{CdVO}_4\text{Eu}^{3+}$ and its effect on different types of metabolism.

REFERENCES

1. C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, and P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, No. 7: 511 (2003); <http://doi.org/10.1002/adfm.200301005>
2. V. L. Ermolaev and V. B. Sveshnikova, *Usp. Khim.*, **81**, No. 9: 769 (2012); <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n09ABEH004259>
3. M. Reza Mozafari, *Nanomaterials and Nanosystems for Biomedical Applications* (Dordrecht, The Netherlands: Springer: 2007), p. 162.
4. J. C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **110**, No. 5: 2729 (2010); <https://doi.org/10.1021/cr900362e>
5. V. K. Klochkov, *Nanostrukturnoye Materialovedenie*, **2**: 3 (2009) (in Russian).
6. G. Panayiotakis, D. Cavouras, I. Kandarakis et al., *Appl. Phys. A: Materials Science and Processing*, **62**, No. 5: 483 (1996); <https://doi.org/10.1007/BF01567121>
7. E. Soini, T. Lövgren, and C. B. Reimer, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **18**, No. 2: 105 (1987); <https://doi.org/10.1080/10408348708542802>
8. Y. Yang, Q. Zhao, W. Feng, and F. Li, *Chem. Rev.*, **113**, No. 1: 192 (2012); <https://doi.org/10.1021/cr2004103>
9. *Syr'yo i Upakovka*, No. 2: 188 (2017) (in Russian).
10. N. L. Anderson, M. Polanski, R. Pieper, T. Gatlin, R. S. Tirumalai, T. P. Conrads, T. D. Veenstra, J. N. Adkins, J. G. Pounds, R. Fagan, and A. Lobley, *Mol. Cell. Proteomics*, **3**, No. 4: 311 (2004); <https://doi.org/10.1074/mcp.M300127-MCP200>
11. R. R. Zairov, N. A. Shamsutdinova, A. N. Fattakhova et al., *Russ. Chem. Bull.*, **65**, No. 5: 1325 (2016) (in Russian); <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1456-2>
12. E. S. Kachesova, E. A. Shevchenko, and O. A. Uspenskaya, *Sovremennyye Tekhnologii v Meditsine*, **9**, No. 4: 209 (2017) (in Russian); <https://doi.org/10.17691/stm2017.9.4.26>
13. N. G. Prodanchuk and G. M. Balan, *Sovremennyye Problemy Toksikologii*, **3**: 4 (2009) (in Russian).
14. G. P. Aleksandrova, L. A. Grishchenko, T. V. Fadeeva et al., *Proc. of Symp. 'Environment and Human Health'* (Sankt-Petersburg: 2008), p. 6.
15. I. N. Andrusishina, *Suchasni Problemy Toksikologii*, **3**: 5 (2011) (in Russian).
16. L. A. Dykman, V. A. Bogatyrev, S. Ju. Shheglov, and N. G. Hlebcov, *Zolotyie Nanochastitsy: Sintez, Svoistva, Biomeditsinskoye Primenenie* [Aurum Nanoparticles: Synthesis, Properties, Biomedical Application] (Moscow: Nauka: 2008) (in Russian).
17. R. Hardman, *Env. Health Perspect.*, **114**, No. 2: 165 (2006); <https://doi.org/10.1289/ehp.8284>
18. M. A. Lutskiy, T. V. Kuksova, M. A. Smelyanets, Yu. P. Lushnikova, *Uspekhi Sovremennogo Estestvoznaniya*, **12**, No. 1: 24 (2014) (in Russian).

19. A. I. Gozhenko, N. I. Andreytsova, and O. B. Kvasnitskaya, *Aktual'nyye Problemy Transportnoi Meditsiny*, **4**, No. 18: 8 (2009).
20. L. T. Kirichek and E. O. Zubova, *Mezhdunarodnyy Meditsinskiy Zhurnal*, **1**: 144 (2004) (in Russian).
21. M. A. Lutskiy and M. A. Smelyanets, *Nauchno-Meditsinskiy Vestnik Tsentral'nogo Chernozem'ya*, **55**: 3 (2014) (in Russian).
22. V. A. Chistyakov, *Uspekhi Sovremennoi Biologii*, **128**, No. 3: 300 (2008) (in Russian).
23. E. V. Andronov, V. F. Kirich, A. N. Ivanov, and N. V. Mamontova, *Saratovskiy Nauchno-Meditsinskiy Zhurnal*, **3**, No. 17: 39 (2007) (in Russian).
24. V. I. Skorniyakov, L. A. Kozhemyakin, and V. V. Smirnov, *Lab. Delo.*, **8**: 14 (1988) (in Russian).
25. A. I. Karpishchenko, *Spektrofotometricheskoye Opredelenie Produktov Perekisnogo Okisleniya Lipidov: Meditsinskaya Laboratornaya Diagnostika (Programmy i Algoritmy)* [Spectrophotometric Determination of the Peroxide Oxidation Products of Lipids: Medical Laboratory Diagnostics (Programs and Algorithms)] (Sankt-Petersburg: Intermedika: 1997) (in Russian).
26. V. A. Baraboy, *Perekisnoe Okislenie i Radiatsiya* [Peroxide Oxidation and Radiation] (Kiev: Naukova Dumka: 1991) (in Russian).
27. V. A. Kostyuk, A. I. Potapovich, and Zh. V. Kovaleva, *Vopr. Med. Khimii*, **2**: 88 (1990) (in Russian).
28. S. E. Severin and T. A. Solov'eva, *Praktikum po Biokhimmii* [Biochemistry Tutorial] (Moscow: Izd. MGU: 1989) (in Russian).
29. V. A. Metelskaya and N. G. Gumanova, *Klin. Lab. Diagnostika*, **6**: 15 (2005) (in Russian).
30. T. V. Zvyagina, *Vestnik Neotlozhnoi i Vosstanovitelnoi Meditsiny*, **3**, No. 2: 302 (2002) (in Russian).

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Vj, 81.70.Fy, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.64.M-, 87.85.Rs

Synthesis and Morphology Characteristics of PMMA/CeO₂/SiO₂ Nanostructures for Antibacterial Application

Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim

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

In this work, nanocomposite films are prepared by casting method from polymethyl methacrylate (PMMA) with various ratios of nanomaterials (SiO₂-CeO₂): 1.4, 2.8, 4.2 and 5.6 wt.%. The structural properties are investigated by means of the optical and field emission scanning electron microscopies. The results show that there is a good-homogeneity distribution of SiO₂/CeO₂ nanoparticles within the polymeric mixture. The PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites are tested for antibacterial application. The results show that the inhibition-zone diameter increases with increase in the SiO₂/CeO₂ nanoparticles' concentrations.

У цій роботі нанокompозитні плівки готуються методом лиття з поліметилметакрилату (ПММА) за різних співвідношень наноматеріалів (SiO₂-CeO₂): 1,4, 2,8, 4,2 і 5,6 мас.%. Структурні властивості досліджуються за допомогою оптичної й автоемісійної сканувальної мікроскопії. Результати показують, що є розподіл наночастинок SiO₂/CeO₂ з хорошою однорідністю в полімерній суміші. Нанокompозити ПММА/SiO₂/CeO₂ тестуються на антибактеріальне застосування. Результати показують, що діаметер зони інгібування збільшується зі збільшенням концентрації наночастинок SiO₂/CeO₂.

Key words: nanocomposites, polymethyl methacrylate, SiO₂, CeO₂, structural properties, antibacterial agents.

Ключові слова: нанокompозити, поліметилметакрилат, SiO₂, CeO₂, структурні властивості, антибактеріальні засоби.

(Received 14 February, 2022)

1. INTRODUCTION

Nanocomposites of polymers and inorganic nanoparticles (NPs) have

attracted increasing interest due to their value-added applications derived from their unique optical, magnetic, electrical, thermal, and antibacterial properties [1]. Polymers have played a very important role in many areas of daily life as traditional materials [2, 3]. Polymers are characterized by their resistance to abrasion, flexibility, colour fastness, ease of processing, lightness, *etc.* [4].

Polymethyl methacrylate (PMMA) was chosen in this study because it is non-toxic, cost-effective, and effortless to get. PMMA has appropriate material properties such as distinguished mechanical quality, hardness, excessive rigidity, transparency, and good insulation residences [5]. Cerium oxide nanoparticles (CeO_2 NPs) have attracted much attention for their high stability, surface chemistry, and biocompatibility. CeO_2 NPs are transparent in the visible region and have a refractive index of 2.2 at a wavelength of 632 nm. Pure CeO_2 exhibits a wide indirect optical band gap and energy-wide band gap that operates effectively in the ultraviolet region, and thus, it could be an excellent choice for different optical and electronic applications [6]. Silicon dioxide (SiO_2) commonly referred to as silica, which may exist in the amorphous and crystalline structure, was found to be useful filler for improving the mechanical performance of polymeric materials. The silica, as an additive, is used in coatings, food, and biomedical applications [7]. The oxides' nanostructures and nanooxides-doped polymers were included many applications in different industrial approaches such as sensors, electronics and optoelectronics [8–32], and bioenvironmental fields [33–39].

The present work deals with preparation of PMMA/ SiO_2 / CeO_2 nanocomposites for antibacterial applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Films of PMMA/ SiO_2 / CeO_2 nanocomposites were prepared from PMMA and PMMA doped with SiO_2 and CeO_2 nanoparticles using casting method by dissolving 1.5 g of PMMA in 30 ml of chloroform; then, the SiO_2 / CeO_2 NPs were added to PMMA with different ratios: 1.4, 2.8, 2.8, 4.2, 5.6 wt.%. Microscopic images of the pure polymer and the nanocomposites were measured using optical microscopy with a magnification of $\times 10$. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) was used to examine the surfaces' nature of the polymer and PMMA/ SiO_2 / CeO_2 nanocomposites. These nanocomposites were tested for antibacterial activity against gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Proteus*) bacteria by diffusion method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The SiO_2 / CeO_2 NPs distribution inside the PMMA matrix are shown

in Figs. 1 and 2.

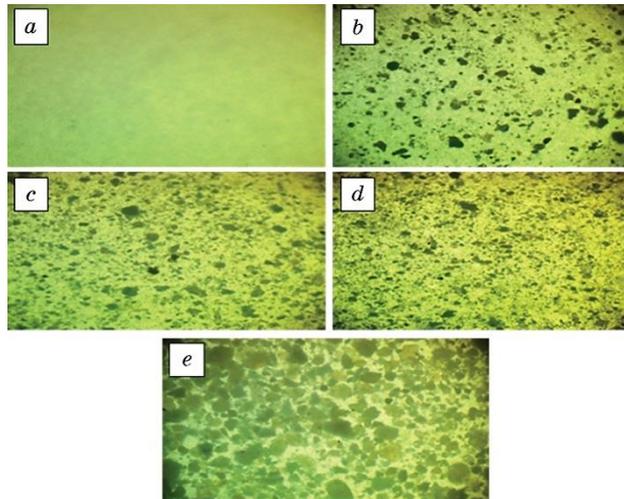


Fig. 1. Microscope images ($\times 10$): *a*—pure polymer; *b*—1.4 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs; *c*—2.8 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs; *d*—4.2 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs; *e*—5.6 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs.

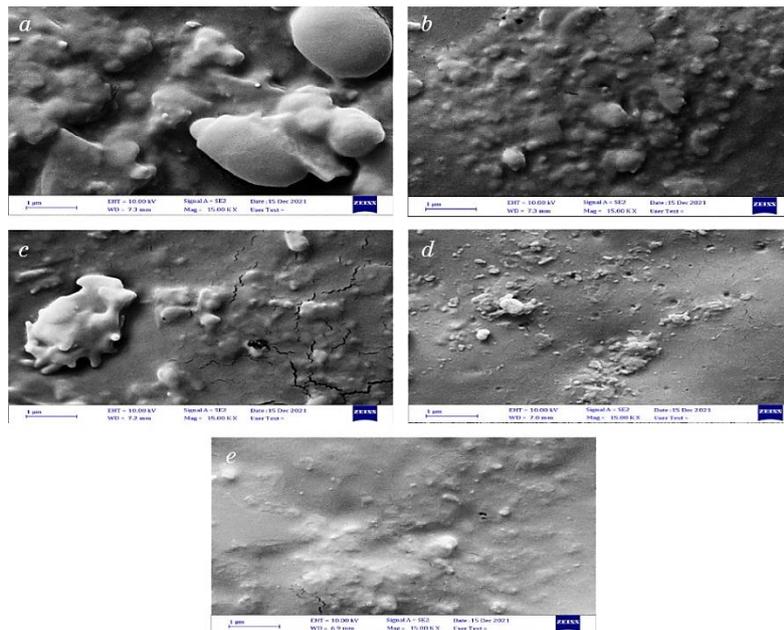


Fig. 2. FE-SEM images: *a*—pure polymer; *b*—1.4 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs; *c*—2.8 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs; *d*—4.2 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs; *e*—5.6 wt.% SiO₂/CeO₂ NPs.

The figures demonstrate that the images of optical microscopy and FE-SEM for PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites. From these figures, the SiO₂/CeO₂ nanoparticles are aggregated as clusters at low concentrations, but they form a paths network inside the polymer matrix at high concentration [40].

Figures 3 and 4 illustrate the antibacterial activity of PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites against gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Proteus*) bacteria. From these figures, the inhibition-zone diameter increases with increasing SiO₂/CeO₂-nanoparticles' concentrations. The major mechanism that caused the antibacterial activity by the metal-oxide NPs might be through oxidative stress caused by ROS. ROS includes radicals like

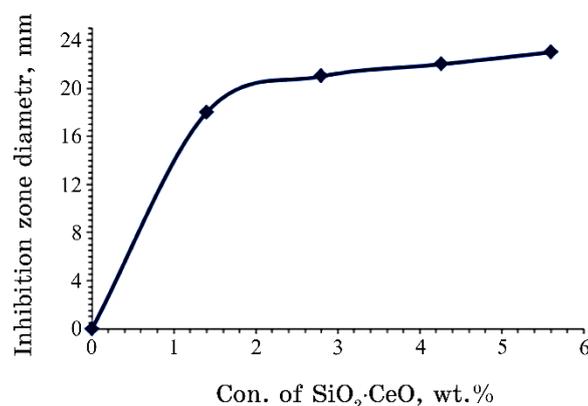


Fig. 3. Antibacterial activity of PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites against gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacteria.

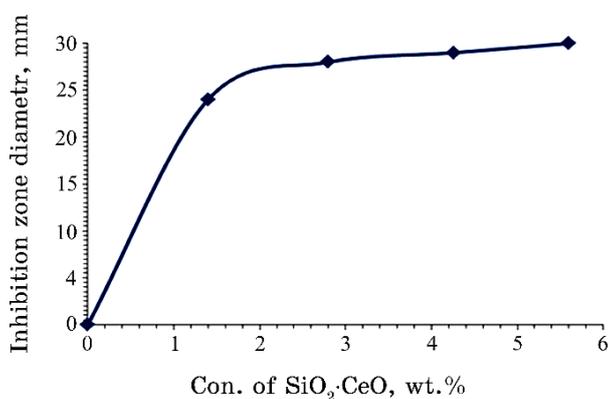


Fig. 4. Antibacterial activity of PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites against gram negative (*Proteus*) bacteria.

superoxide radicals (O⁻²), hydroxyl radicals (⁻OH), hydrogen peroxide (H₂O₂) and singlet oxygen (¹O₂), which could be the reason of damaging the proteins and DNA in the bacteria. ROS could be produced by the present nanocomposites leading to the inhibition of most pathogenic bacteria [41, 42].

4. CONCLUSION

This work includes of fabricating the PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites' films for antibacterial applications. The morphology properties of PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites were tested to use for antibacterial applications. The results of antibacterial activity of PMMA/SiO₂/CeO₂ nanocomposites demonstrate that the inhibition-zone diameter increases with increase in the SiO₂/CeO₂ concentrations against gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Proteus*) bacteria.

REFERENCES

1. W. Wang, B. Zhang, S. Jiang, H. Bai and S. Zhang, *Polymers*, **11**: 458 (2019); doi:10.3390/polym11030458
2. S. V Glushanin, V. Y. Topolov, and A. V. Krivoruchko, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, Nos. 2-3 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.027>
3. P. Marin-Franch and Pelaiz-Barranco, *Journal of Applied Physicc*, **97**, No. 3 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1847727>
4. M. A. S. Mohammed and A. S. Saleh, *Iraqi Journal of Science*, **59**, No. 1A (2018); <https://ijs.uobaghdad.edu.iq/index.php/eijs/article/view/57>
5. S. M. Solyman, H. R. Ali, and Y. M. Moustafa, *Egypt. J. Chem.*, **64** (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2021.55304.3172
6. Areen A. Bani-Salameh, A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, I. A. Qattan, and Ihsan A. Aljarrah, *Polymers*, **13** (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13071158>
7. M. Kaseem, Z. U. Rehman, S. Hossain, A. K. Singh, and B. Dikici, *Polymers*, **13**, No. 18: 3036 (2021), <https://doi.org/10.3390/polym13183036>
8. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
9. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
10. 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>
11. B. Mohammed, H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1963** (2021); doi:10.1088/1742-6596/1963/1/012005
12. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology*

- Research*, **8**, No. 11 (2019).
13. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879** (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
 14. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
 15. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.* (2021);
<https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 16. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon* (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
 17. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 18. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
 19. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
 20. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
 21. A. Hashim, H. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9 (2019);
doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590
 22. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30** (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
 23. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 24. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 327 (2021);
<https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
 25. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021);
<https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
 26. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 27. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
 28. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w>
 29. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2020), <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2>
 30. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling* (2020);
doi:10.1007/s00894-020-04479-1
 31. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 32. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 478 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 33. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6 (2018);
doi:10.1166/jbns.2018.1591
 34. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4 (2018);
doi:10.1166/jbns.2018.1561
 35. 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>
36. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12** (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
 37. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
 38. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
 39. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
 40. N. B. R. Kumar, V. Crasta, R. F. Bhajantri, and B. M. Praveen, *Journal of Polymers*, **2014**: 1 (2014); <http://dx.doi.org/10.1155/2014/846140>
 41. Y. T. Prabhu, K. V. Rao, B. S. Kumari, V. S. S. Kumar, and T. Pavani, *Int. Nano Lett.*, **5**: 85 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0141-z>
 42. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.16.Be, 82.39.Wj, 87.19.xb, 87.64.Ee, 87.85.Rs

Synthesis and Characterization of 2-(Aminothiazole-4-yl) Coumarin-2-One, and Studying Its Nanoparticles as Antibacterial Activity

Ali Alasmi¹, Joumaa Merza^{1,2}, Mirna Jabbour³, and Shaimaa Rabah⁴

¹*Department of Chemistry,
Albaath University,
Homs, Syria*

²*Faculty of Dentist,
Arab Private University for Science and Technology,
Homs, Syria*

³*Faculty of Pharmacy,
Damascus University,
Damascus, Syria*

⁴*Middle East University College,
Baghdad, Iraq*

The total synthesis of aminothiazole coumarin derivative (IV) in four steps is reported. The propriety of compound (IV) is studied. To evaluate the biological activity of the Schiff base (IV), the nanoparticles in solution and the nanoparticles carried on cellulose membrane are prepared, and their antibiotic activity is evaluated in two cases in comparing with the antibiotic activity of the ampicillin as a reference antibiotic. The compound (IV) shows an antibacterial activity about 50% in comparing to the ampicillin. The nanoparticles in solution have a higher antibiotic activity at lower concentrations than at high concentrations. The nanoparticles carried on cellulose membrane show a high activity about 50% in comparing to the activity of the ampicillin.

Повідомляється про загальну синтезу похідного кумарину амініотіазолу (IV) у чотири стадії. Властивість сполуки (IV) вивчається. Для оцінки біологічної активності Шиффової основи (IV) готують наночастинки в розчині та наночастинки, що переносяться на целюлозну мембрану, і їхню антибіотичну активність оцінюють у двох випадках у порівнянні з антибіотичною активністю ампіциліну як еталонного антибіотика. Сполука (IV) виявляє антибактеріальну активність приблизно на 50% у порівнянні з ампіциліном. Наночастинки в розчині мають вищу антибіотичну активність за нижчих концентрацій, аніж за високих концен-

трацій. Наночастинки, нанесені на целюлозну мембрану, демонструють високу активність близько 50% у порівнянні з активністю ампіциліну.

Key words: 1.3-thiazole, Schiff base, nanoparticles, membrane, antibiotics.

Ключові слова: 1.3-тіазол, Шиффова основа, наночастинки, мембрана, антибіотики.

(Received 6 May, 2022; in revised form, 13 June, 2022)

1. INTRODUCTION

The first antibiotic, magic bullet, salvarsan 606, was discovered in 20th century [1, 2], and the utilization of antibiotics in clinical treatment was arguably the greatest medical breakthrough of the 20th century [1] that extended the average human lifespan by more than two decades [3]. The golden age of natural product antibiotic discovery started by the discovery penicillin [4] and peaked in the mid-1950s [1]. Since then, drug resistance in many human pathogens has led to the antibiotic resistance crisis [5] because a gradual decline in antimicrobial discovery and development [1]. The overuse and misuse of antibiotics are the main causes of increased antibiotic resistance [6] in addition to inappropriate waste management and environmental transmission [7]. Synthesis of new antibiotics is one of the most important current trends in pharmaceutical chemistry [8]. However, the synthesis of antibiotic and its study is very long and needs many efforts [9, 10], and the results are not guaranteed [11], and they may face the same fate as their predecessors after a decade of their clinical use [11]. Nanotechnology may be the solution to this crisis. Nanomaterial antibiotic compounds have a more effect than non-nanomaterial antibiotics [12]. The 1.3-thiazole and its derivatives are the interesting building blocks in a variety of synthetic and natural compounds [13]. These compounds and their derivatives have a good antibacterial potential activity [14], and their structure is essential part of many compounds used frequently in pharmaceutical treatment [15]. Generally, this propriety is due to their low-risk for the human body [16, 17].

In this paper, the total synthesis of (2-aminothiazole-4-yl) coumarin-2-one (IV) from the salicylaldehyde and beta keto ester in four steps has been described. The preparation of the nanoparticles of the compound (IV) has been studied and described by means of the SEM. The prepared nanoparticles of (IV) loaded with cellulose membrane.

The activity antibacterial against two types of bacteria has been

studied: *A. aurus* and *E. coli* (in comparing with ampicillin). The antibiotic effects of nanoparticles of compound (IV) has been studied and compared to the activity of ampicillin as antibiotic reference.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Chemical Materials and Apparatus

All the used chemicals (salicylic aldehyde, ethyl acetoacetate, furfural, iodine, thiourea, ethanol, chloroform DMF, and DMSO) were purchased from Aldrich. The IR spectrum of the compounds was recorded with JASCO M400 instrument in KBr disk. ¹H-NMR spectrum of the compounds was recorded on a Bruker 400 MHz spectrometer.

I. Synthesis of 3-acetyl coumarin-2-one. Salicylic aldehyde 50 mmol and ethyl acetoacetate 50 mmol and ethanol 250 ml are placed in a flask and heated under reflux for three hours. The reaction mixture is cooled. Yellow precipitate is formed and isolated by filtering, washed with cold ethanol and recrystallized in ethanol.

II. Synthesis of 3-(2-iodoacetyl)-coumarin-2-one. 30 mmol of acetylcoumarin is dissolved in 20 ml of ethanol, gently heated with several drops of acetic acid; then, 30 mmol of iodine is added in 10 ml of chloroform. The reaction mixture is heated under reflux for five hours. The reaction mixture is cooled, and yellow precipitate is formed and isolated by filtering and washed with cold ethanol. It is recrystallized in ethanol.

III. Synthesis of 2-(aminothiazole-4-yl) coumarin-2-one. 2-iodoacetyl coumarin 25 mmol is dissolved in 15 ml of ethanol with heating, and 20 mmol of thiourea is added in 10 ml of ethanol. The reaction mixture is heated under reflux for 6 hours; the reaction mixture is cooled, a precipitate is formed and isolated by filtration, washed with cold ethanol and recrystallized in ethanol.

IV. Synthesis of Schiff base. 2-(3-aminothiazole 4-yl) coumarin 20 mmol and furfural 20 mmol are dissolved in 10 ml ethanol and heated under reflux distillation for 5 hours. The reaction mixture is cooled, and a precipitate is formed and isolated by filtering, washed with cold ethanol and recrystallized in ethanol. Preparation of nanoparticles loaded with cellulose membrane: 10, 25, 50, 100 mg of Schiff base (IV) dissolved in 100 ml of dimethylformamide. Cellulose membrane was soaking within the solution in an ultrasonic bath for 1 hour at 50°C. The membrane is transferred to an aqueous solution in an ultrasonic bath for 30 minutes, then, washed with distilled water and cold alcohol.

The process is repeated several times. Then, the resulting film is dried.

2.2. Antibiotic Performance

Two bacteria (*S. aureus*, *E. coli*) were selected to evaluate the antimicrobial activity of compound (IV) in two forms: its nanoparticles in solution and nanoparticles carried on the cellulose membrane.

a. The nanoparticles of compound (IV) in solution. The measuring of the inhibition zone was used for evaluating the antibacterial activity of nanoparticles in solution using the agar well diffusion method [18]. A plate containing agar medium was inoculated with a microbial strain to ensure its growth. Then, 6 mm diameter hole was punched aseptically at five different positions and followed by introduction of extract (about 20 μL) into each well and a reference drug (ampicillin) at the central hole. Each group of plate was placed and cultured at 37°C for 16 h. The diameter of the inhibition zone was measured.

b. The nanoparticles carried on cellulose membrane [19]. The composite membrane was cut into discs with a diameter of 6 mm, and the antimicrobial activity was evaluated by measuring the inhibition zone surrounding each disc. The cellulose membrane without compound (IV) was included as a control. 100 μL of the microbiome cells were transferred to an agar plate; each group of composite membrane sample was placed in, and cultured at 37°C for 16 h. The diameter of the inhibition zone was measured.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization

I. 3-acetyl coumarin-2-one: yellow powder ($y = 75\%$), m.p. 120°C, FT/IR: 3050 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2980 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1715 cm^{-1} (C=O), and 1285 cm^{-1} (C-O).

II. 3-(2-iodoacetyl)-coumarin-2-one: yellow powder ($y = 84\%$), m.p. 160°C, FT/IR: 3020 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2965 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1685 cm^{-1} (C=O), 1315 cm^{-1} (C-O), and 720 cm^{-1} (C-I). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.43 ppm (*s*, 2H), 10.39 ppm (*m*, 1H), 10.59 ppm (*d*, 1H, $j = 8.7$), 10.62 ppm (*m*, 1H), 10.72 ppm (*m*, 1H), and 11.7 ppm (*s*, 1H).

III. (2-(aminothiazole-4-yl) coumarin-2-one: light green powder ($y = 55\%$), m.p. 185°C, FT/IR: 3360–3455 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$), 3045 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), and 1680 cm^{-1} (C=O). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 6.72 ppm (*s*, 2H, NH_2), 7.16 ppm (*s*, 1H), 7.51 ppm (*d*, 1H, $j = 6.9$), 7.62 ppm (*d*, 1H, $j = 10.2$), 7.96 ppm (*s*, 1H), 8.26 ppm (*d*, 1H, $j = 6.6$), 8.35 ppm (*d*, 1H, $j = 9.1$).

IV. (2-((furan-2-ylmethylene)amino) thiazole-4-yl) coumarin-2-one: yellow powder ($y = 68\%$), m.p. 195°C, FT/IR: 3023 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2966 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), and 1624 cm^{-1} (C=N). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 6.99

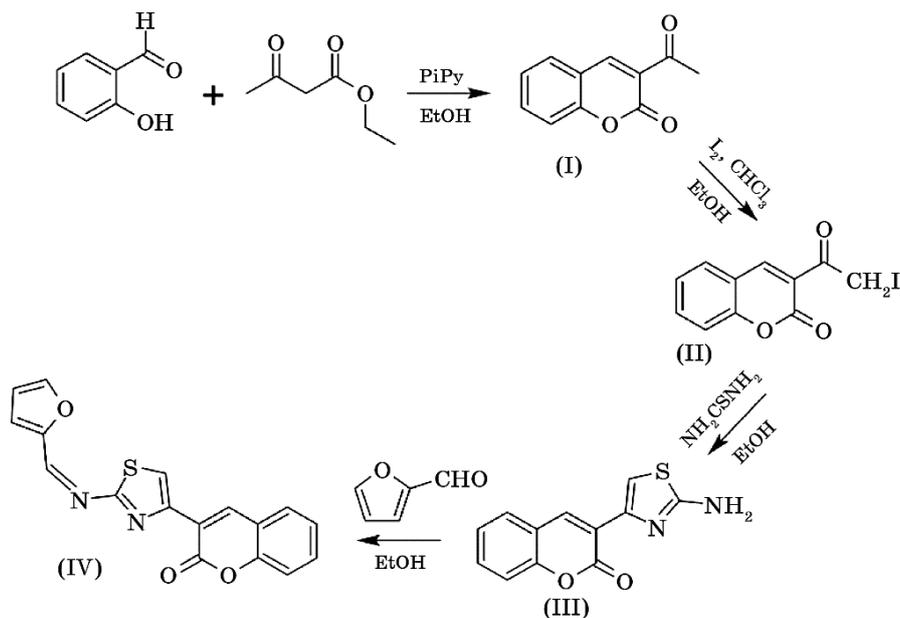


Fig. 1. Steps of the synthesis of compound (IV).

ppm (*m*, 1H), 7.71 ppm (*d*, 2H, $j=11.1$), 8.3 ppm (*m*, 2H), 8.38 ppm (*d*, 1H, $j=8.8$), 8.95 ppm (*s*, 1H, Imine), 11.12 ppm (*s*, 1H), 12.44 ppm (*s*, 1H).

3.2. SEM of Nanoparticles

A. nanoparticles. The morphology of nanoparticles is studied by scanning electron microscope images. The image gives information about the size and shape of the particles and their surface morphology. Figure 2 shows a SEM image of compound (IV) nanoparticles. The particles seem to be spherical, irregular in size, and aggregate together to form clusters; their size ranges between 40 and 150 nm, and their average size is 85 nm. They have a rough surface that appears to be composed of a cluster of tiny 15 nm size particles.

B. nanoparticles on cellulose membrane. Figure 3 shows an electron microscope image of nanoparticles loaded on cellulose fibres. The cellulose fibres appear to have an ordered, slightly tortuous surface, with a diameter of about 15 μm . Nanoparticles cover most of the surface of the fibre, forming a thin film that surrounds it, and sometimes, clusters are formed on the surface of the fibre. The size of the particles in the clusters is of about 85 nm. The particles appear to have a rough surface made up of smaller particles (about

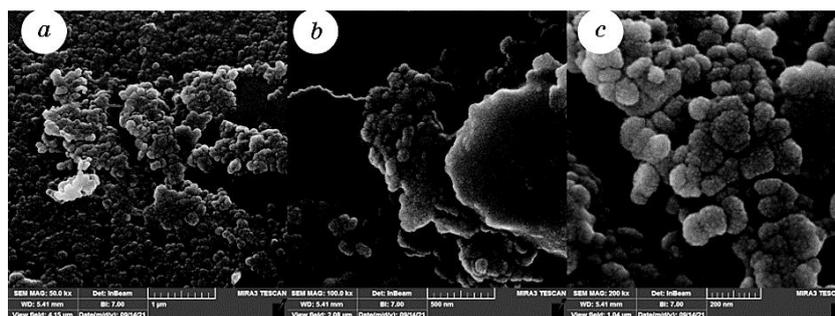


Fig. 2. SEM images of Schiff base (IV) nanoparticles.

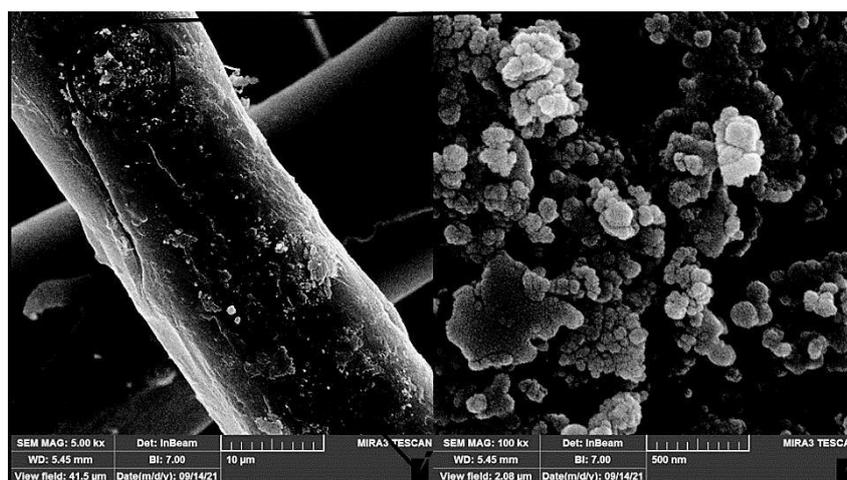


Fig. 3. SEM images of nanoparticles carried on cellulose membrane of compound (IV).

10 nm). These tiny particles also cover the surface of the fibre.

Schiff base solution in DMSO was used as an antibacterial substance on two species of bacteria (*E. coli* (gram-negative) and *S. aureus* (gram-positive)) at concentrations of 50, 100, 200, and 500 ppm. It was shown the inhibition *vs.* Schiff base (IV) in different concentrations. It was found that the inhibition increases with increasing the concentration until the concentration of 200 ppm becomes almost constant. The activity of the compound (IV) used in this study is equivalent to 50% of that to the reference substance (ampicillin). The relatively good activity of the substance (IV) is due probably to the presence of the thiazole ring, which is at the forefront of antibiotics.

C. nanoparticles. To evaluate the biorepelling efficiency of nano-

particles, a suspension of compound Schiff base (IV) has been prepared in water, and the particles have been used with concentrations of 50, 100, 200 and 500 ppm by SEM. The images show the diameter of the inhibitory potentiometer *versus* the concentration. It was noted that the diameter of the damping increased to a bone value and then decreased. The reason for the low efficacy may be due to the agglomeration of nanoparticles at high concentrations. At lower concentrations, the nanoparticles were more active than the solution at the same concentration. Whereas, the activity of nanoparticles was lower at higher concentrations.

D. Nanoparticles carried on cellulose membrane. Efficacy of cellulose film grafted with Schiff base (IV) was used as an antibiotic in the form of tablets, and its activity was estimated depending on the diameter of the inhibiting aura. Figure 4 shows the diameter of the damping halo against the amount of Schiff base (IV) in the disc. Efficiency increases and then stabilizes at a certain value.

When comparing the activity of the three studied cases, it has

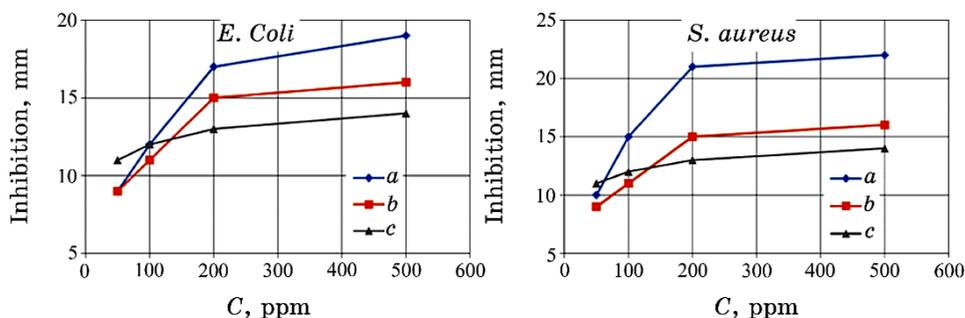


Fig. 4. *A. aureus* and *E. coli* inhibition vs. Schiff base concentration: a) ampicillin; b) solution; c) nanoparticles.

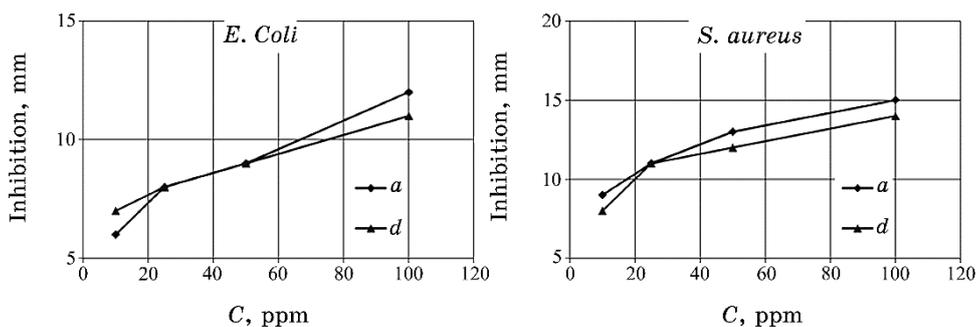


Fig. 5. *A. aureus* and *E. coli* inhibition vs. Schiff base (IV) concentration: a) ampicillin; d) membrane.

been noticed that a smaller amount of Schiff base (IV) carried on the cellulose membrane gives a higher efficiency than the suspension solution of compound (IV).

4. CONCLUSIONS

The Schiff base (IV) containing the thiazole ring have been synthesized and described using IR and H-NMR from salicylic aldehyde in four steps. The nanoparticles were prepared from the compound (IV) by the phase inversion method, and a cellulose membrane grafted with nanoparticles has been prepared in the same way. The size of the nanoparticles was of 85 nm. The Schiff base (IV) has antibacterial activity, but the nanoparticles carried on cellulose membrane are more active than the nanoparticles in solution.

5. HIGHLIGHTS

Synthesis of the Schiff base (IV) that contains heterogeneous rings has an antibiotic activity.

Schiff nanoparticles in an easy way and preparing a film inlaid with Schiff nanoparticles.

Study and comparison the activity of the prepared materials.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their thanks to Central Laboratory in the Department of Chemistry, Al Baath University, Faculty of Sciences for their help during the work, and we extend our thanks and gratitude to Dr. Waed Abodaboos for support this work.

REFERENCES

1. H. Matt, T. Andrew, and W. Barrie, *Current Opinion in Microbiology*, **51**, No. 1: 72 (2019); [https://doi.org/ 10.1016/j.mib.2019.10.00](https://doi.org/10.1016/j.mib.2019.10.00)
2. K. A. Sepkowitz, *New England Journal of Medicine*, **365**, No. 4: 291 (2011); <https://doi.org/10.1056/nejmp1105345>
3. E. M. Crimmins, *Lifespan and Healthspan: Past, Present, and Promise. The Gerontologist*, **1**, No. 1: 130 (2015); <https://doi.org/10.1093/geront/gnv130>
4. R. Gaynes, *Emerging Infectious Diseases*, **23**, No. 5: 849 (2017); <http://dx.doi.org/10.3201/eid2305.161556>
5. F. Prestinaci, P. Pezzotti, and A. Pantosti, *Pathogens and Global Health*, **2**, No. 1: 1 (2015); <https://doi.org/10.1179/2047773215Y.0000000030>
6. M. Miethke, M. Pieroni, T. Weber, and M. Brönstrup, *Nature Reviews Chemistry*, **3**, No. 2: 726 (2021); <https://doi.org/10.1038/s41570-021->

00313-1

7. R. Laxminarayan, A. Duse, and C. Wattal, *The Lancet Infectious Diseases*, **13**, No. 12: 1057 (2013); [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(13\)70318-9](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(13)70318-9)
8. P. M. Wright, I. B. Seiple, and A. G. Myers, *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, No. 34: 8840 (2014); <https://doi.org/10.1002/anie.201310843>
9. M. M. Usman, A. Usman, and M. S. Sajal, *International Journal of Nanomedicine*, **15**, No. 1: 7329 (2020); <https://doi.org/10.2147/ijn.s265934>
10. H. Diarmaid and K. Anders, *Upsala Journal of Medical Sciences*, **119**, No. 2: 162 (2014); <https://doi.org/10.3109/03009734.2014.896437>
11. S. Leekha, C. L. Terrell, and R. S. Edson, *General Principles of Antimicrobial Therapy*, **86**, No. 2: 156 (2011); <https://doi.org/10.4065/mcp.2010.0639>
12. N. Y. Lee, W. C. Ko, and P. R. Hsueh, *Pharmacol.*, **10**, No. 10: 1 (2019); <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.01153>
13. B. Sadek, M. M. Al-Tabakha, and K. M. Fehelbom, *Molecules*, **16**, No. 12: 9386 (2011); <https://doi.org/10.3390/molecules16119386>
14. F. Lemilemu, M. Bitew, T. B. Demissie et al., *BMC Chemistry*, **5**, No. 10: 726 (2021); <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00791-w>
15. A. Petrou, M. Fesatidou, and A. Geronikaki, *Molecules*, **26**, No. 11: 3166 (2021); <https://doi.org/10.3390/molecules26113166>
16. G. Jin, Y. Mi Kim, A. Lee, and J. Choi, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **28**, No. 23: 1 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2020.115797>
17. Joumaa Merza, *Chemistry and Materials Research*, **10**, No. 2: 16 (2018); <http://iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/40944>
18. M. Zahid, S. Akram, A. Rashid, Z. A. Rehan, T. Javed, R. Shabbir, M. M. Hessian, and M. E. El-Sayed, *Membranes*, **11**, No. 7: 510 (2021); <https://doi.org/10.3390/membranes11070510>
19. X. Sun, L. Yin, H. Zhu, J. Zhu, J. Hu, X. Luo, H. Huang, and Y. Fu, *Membranes*, **12**, No. 2: 239 (2022); <https://doi.org/10.3390/membranes12020239>

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

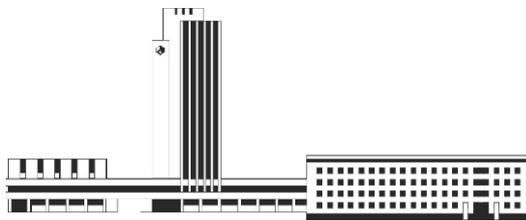
ТОМ 20

випуск 4

(2022)

Підписано до друку **30.12.2022**. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. **18,36**. Обл.-вид. арк. **16,89**.
Наклад **64** прим. Зам. № **4**

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



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^а)

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; 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

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

(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

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\$

