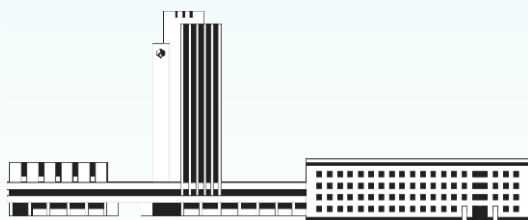


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 23, ВИПУСК 4, 2025



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» ♦ ‘NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII’

Щоквартальний збірник наукових праць ♦ Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. Татаренко	<i>головний редактор,</i> акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Б. М. Мордюк	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Т. М. Радченко	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. В. Лізунов	<i>відповідальний секретар редколегії,</i> д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
С. А. Беспалов	д.т.н., с.н.с., СФТМН НОВ Президії НАН України
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
Р. В. Вовк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Харківський національний ун-т імені В. Н. Каразіна МОН України
І. В. Герасимчук	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т магнетизму імені В. Г. Бар'яхтара НАН України
П. П. Горбик	чл.-кор. НАН України, 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 ендекології НАН України
В. Л. Карбівський	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
Ю. А. Малетін	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендекології НАН України
М. В. Маніло	д.х.н., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
С. І. Оковитий	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України
А. В. Панько	д.х.н., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН 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., проф., 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
С. О. Солопан	д.х.н., ст.досл., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
П. Є. Стрижак	акад. 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
В. О. Шаповалов	чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф., Ін-т електросварювання ім. С. О. Патона НАН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	<i>Editor-in-Chief,</i> 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	<i>Deputy Editor-in-Chief,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	<i>Deputy Editor-in-Chief,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), , Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
S. A. Bespalov	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, SPbTMS of Sci.-Org. Dept. of Presidium 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
R. V. Vovk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V. N. Karazin Kharkiv Nat'l Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
I. V. Gerasimchuk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, V. G. Baryakhtar Inst. of Magnetism of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbyk	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, 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
V. L. Karbivskyy	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 Nat'l 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
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
M. V. Manilo	Dr. Sci. (Chem.), F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
S. I. Okovytyy	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Oles Honchar Dnipro Nat'l Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
A. V. Panko	Dr. Sci. (Chem.), F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Nat'l Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Prof., F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloi- dal 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
S. O. Solopan	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, V. I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
P. Ye. Strizhak	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L. V. Pisarzhevsky 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
V. O. Shapovalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., E. O. Paton Electric Welding Inst. of the N.A.S. of Ukraine

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2025

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 23, ВИПУСК 4



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2025

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 23, вип. 4. — Київ: РВВ ІМФ, 2025. — XVIII с. + 332 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:

*С. А. Беспалов, М. Я. Валах, Р. В. Вовк, І. В. Герасимчук, П. П. Горбик,
В. О. Зажигалов, В. Л. Карбівський, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш,
Б. І. Лев, В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін,
М. В. Маніло, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора),
С. І. Оковитий, А. В. Панько, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд,
Т. М. Радченко (заступник головного редактора), С. О. Солопан,
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, В. О. Шаповалов*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 23, вип. 4; 2025 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Молекулярно-динамічне моделювання розподілу газоподібних продуктів піролізу поліетилену високої густини з використанням силового поля ReaxFF <i>Г. В. ТЕТЕРЯТНИКОВ, А. Я. КАРВАЦЬКИЙ, О. І. ІВАНЕНКО</i>	983
	Молекулярно-динамічне моделювання впливу температури та швидкості деформації на міцність карбін-графенових нанoeлементів <i>С. О. КОТРЕЧКО, О. В. ОВСЯННИКОВ, М. А. БАРВІНКО</i>	999
	Investigation of the Mechanism of Interaction Between Carbon Nanomaterial Particles and Nickel Ions <i>V. V. TYTARENKO and V. A. ZABLUDOVSKY</i>	1015
	Vibrational Spectra and Structural Features of Polymer Composites with Carbon Nanomaterials as Fillers <i>Antonina NAUMENKO, Iryna DOROSHENKO, Lyudmila MATZUI, Liudmyla VOVCHENKO, Volodymyr MATSUI, Inna KIRIAN, and Oleksandr RUD</i>	1029
	The Mechanism of Nucleation in Glass-Ceramic Materials Based on Lithium Disilicate with Increased Fracture Toughness <i>O. V. SAVVOVA, I. V. YANISHYN, O. I. FESENKO, O. L. FEDOTOVA, O. V. BABICH, Yu. O. SMYRNOVA, and D. A. BULAVINA</i>	1041
	<i>In Situ</i> Solid-State Hybrid Lithium-Ion/(Boron, Aluminium, Gallium) Batteries with Efficient Energy Density Realized by a Simulated Anode of Silicon–Germanium Oxide Nanocomposite <i>Fatemeh MOLLAAMIN</i>	1059
	Investigations on the Linear Optical Properties of	

Copper, Silver and Gold Nanoparticles for Surface-Plasmon Resonance Applications <i>R. SALOME MERCY PONRANI, S. G. REJITH, D. ESTHER NANCY, and S. C. VELLA DURAI</i>	1075
Density of States and Interband Light Absorption in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) Thin Films <i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. O. BORDUN, I. I. MEDVID, I. M. KOFLIUK, O. N. KUZ', M. S. KARKULOVSKA, D. S. LEONOV, and M. V. PROTSAK</i>	1085
Response of Self-Powered CuS/Si-Nanostructured-Heterojunction Photodetectors to Green Light at 530 nm <i>Sabah Salman HAMDI, Huda Saadi ALI, and Iftikhar Mahmood ALI</i>	1095
Study of the Optical Properties of Bismuth Oxide Nanofilms Prepared by Spray Pyrolysis Method <i>Ahmed S. ISMAIL and Hanan RIDHA ABD ALI</i>	1107
Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of Copper-Oxide Nanostructured Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis <i>Omar AYED and Mushtaq Abed AL-JUBBORI</i>	1115
Electrical Destruction Processes in Polypropylene + Nanoclay Nanocomposites after Exposure to an Electric Field <i>A. R. SADIGOVA, I. I. ABBASOV, P. B. ASILBEYLI, E. S. SAFIEV, and V. A. ALEKBEROV</i>	1129
Synthesis of Polymer Blend/Ag Nanocomposites: Morphological and Structural Properties for Gamma-Ray Shielding <i>Majeed Ali HABEEB and Shaimaa Mazhar MAHDI</i>	1137
Tailored Dielectric Parameters of PVA/ Si_3N_4 /SiC Nanostructures for Nanoelectronics Fields <i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, and Aseel HADI</i>	1147
Fabrication and Enhanced Optical Properties of $\text{ZrO}_2/\text{PbO}_2$ -Nanostructures-Doped PVA for Optoelectronics Fields <i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammoud ABDULLAH, and Aseel HADI</i>	1155
Augmented Optical Properties of PVA/Ti/NiO Nanostructures for Photonics and Optical Applications <i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammoud ABDULLAH, and Aseel HADI</i>	1163
Structural and Optical Characteristics of PVA/ SnO_2 / MnO_2 Nanocomposites for Optical Devices <i>Saad Abbas JASIM, M. JAWAD K, Olaa H. ALTEMEEMI, Majeed Ali HABEEB, and Halah MOHAMMED</i>	1171
Fabrication of PVA-PEG-Ag Nanocomposites and Improved Optical Properties for Optical Fields	

<i>Shaimaa Mazhar MAHDI, Majeed Ali HABEED, and Zainab A. ABBAS</i>	1183
Органічні сонячні фотоелементи: прогрес, виклики, перспективи <i>Х. Б. ІВАНЮК, О. О. КЛИМКЕВИЧ</i>	1193
Investigation of the Kinetics and Thermodynamics of Chlorpheniramine Adsorption from Prepared Activated Nanocarbon <i>Rawa Mustafa Abdel MAJEED, Noha Mohammad YAHYA, and Raed H. AL-saqa</i>	1217
Structure Formation and Macrorheology of Nanofilled Composites of Polypropylene/Co-polyamide/Mixed Oxide <i>V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA</i>	1239
Optimization of Biodiesel Production from Refined Oil Blend Using a Heterogeneous Nanoparticle Catalyst <i>Heba NASEEF, Reem TULAIMAT, Seba NASEEF, and Jasim ALEBRAHIM</i>	1257
Вплив C ₆₀ -фуллеренів на рівень флюктуацій максимальної сили скорочення <i>musculus gastrocnemius</i> щурів за хронічної інтоксикації гліфосатом <i>О. М. АБРАМЧУК, Д. М. НОЗДРЕНКО, І. І. БАРДАДИМ, О. В. КРОПИВА, К. І. БОГУЦЬКА, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ</i>	1271
Композиція наносрібла та молочної кислоти для проведення дезінфекції на птахівничих підприємствах <i>М. Д. КУЧЕРУК, Д. А. ЗАСЕКІН, Р. О. ДИМКО, С. Г. ЛИЩУК, І. О. ЧОРНИЙ</i>	1279
Аналізування певних проблем стандартизації у сфері нанотехнологій <i>І. О. САХНЮК, М. Х. БИТКОВ, Л. В. КИРИЛЕНКО, І. К. ФЕДОСЕЄВА, Г. М. ТІТОВА</i>	1297

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

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

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

Технічні редактори: *І. М. Заболотний, 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

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

Рішення Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 907 від 21.03.2024 р. про суб'єкт у сфері друкованих медіа (ідентифікатор медіа R30-03169)

Підп. до друку 25.12.2025 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; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4241221, +380 44 4249042; 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*

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 23, Issue 4 (2025)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Molecular Dynamics Modelling of the Distribution of Gaseous Products of High-Density Polyethylene Pyrolysis Using the ReaxFF Force Field <i>H. V. TETERIATNYKOV, A. Ya. KARVATSKYI, and O. I. IVANENKO</i>	983
	Molecular Dynamics Simulation of Temperature Dependence and Strain Rate Effect on the Strength of Carbyne–Graphene Nanoelements <i>S. O. KOTRECHKO, O. V. OVSIANNIKOV, and M. A. BARVINKO</i>	999
	Investigation of the Mechanism of Interaction Between Carbon Nanomaterial Particles and Nickel Ions <i>V. V. TYTARENKO and V. A. ZABLUDOVSKY</i>	1015
	Vibrational Spectra and Structural Features of Polymer Composites with Carbon Nanomaterials as Fillers <i>Antonina NAUMENKO, Iryna DOROSHENKO, Lyudmila MATZUI, Liudmyla VOVCHENKO, Volodymyr MATSUI, Inna KIRIAN, and Oleksandr RUD</i>	1029
	The Mechanism of Nucleation in Glass-Ceramic Materials Based on Lithium Disilicate with Increased Fracture Toughness <i>O. V. SAVVOVA, I. V. YANISHYN, O. I. FESENKO, O. L. FEDOTOVA, O. V. BABICH, Yu. O. SMYRNOVA, and D. A. BULAVINA</i>	1041
	<i>In Situ</i> Solid-State Hybrid Lithium-Ion/(Boron, Aluminium, Gallium) Batteries with Efficient Energy Density Realized by a Simulated Anode of Silicon–Germanium Oxide Nanocomposite <i>Fatemeh MOLLAAMIN</i>	1059

Investigations on the Linear Optical Properties of Copper, Silver and Gold Nanoparticles for Surface-Plasmon Resonance Applications <i>R. SALOME MERCY PONRANI, S. G. REJITH, D. ESTHER NANCY, and S. C. VELLA DURAI</i>	1075
Density of States and Interband Light Absorption in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) Thin Films <i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. O. BORDUN, I. I. MEDVID, I. M. KOFLIUK, O.N. KUZ', M. S. KARKULOVSKA, D. S. LEONOV, and M. V. PROTSAK</i>	1085
Response of Self-Powered CuS/Si-Nanostructured-Heterojunction Photodetectors to Green Light at 530 nm <i>Sabah Salman HAMDI, Huda Saadi ALI, and Iftikhar Mahmood ALI</i>	1095
Study of the Optical Properties of Bismuth Oxide Nanofilms Prepared by Spray Pyrolysis Method <i>Ahmed S. ISMAIL and Hanan RIDHA ABD ALI</i>	1107
Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of Copper-Oxide Nanostructured Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis <i>Omar AYED and Mushtaq Abed AL-JUBBORI</i>	1115
Electrical Destruction Processes in Polypropylene + Nanoclay Nanocomposites after Exposure to an Electric Field <i>A. R. SADIGOVA, I. I. ABBASOV, P. B. ASILBEYLI, E. S. SAFIEV, and V. A. ALEKBEROV</i>	1129
Synthesis of Polymer Blend/Ag Nanocomposites: Morphological and Structural Properties for Gamma-Ray Shielding <i>Majeed Ali HABEEB and Shaimaa Mazhar MAHDI</i>	1137
Tailored Dielectric Parameters of PVA/ Si_3N_4 /SiC Nanostructures for Nanoelectronics Fields <i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, and Aseel HADI</i>	1147
Fabrication and Enhanced Optical Properties of $\text{ZrO}_2/\text{PbO}_2$ -Nanostructures-Doped PVA for Optoelectronics Fields <i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammoud ABDULLAH, and Aseel HADI</i>	1155
Augmented Optical Properties of PVA/Ti/NiO Nanostructures for Photonics and Optical Applications <i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammoud ABDULLAH, and Aseel HADI</i>	1163
Structural and Optical Characteristics of PVA/ SnO_2 / MnO_2 Nanocomposites for Optical Devices <i>Saad Abbas JASIM, M. JAWAD K, Olaa H. ALTEMEEMI, Majeed Ali HABEEB, and Halah Mohammed</i>	1171
Fabrication of PVA-PEG-Ag Nanocomposites and	

Improved Optical Properties for Optical Fields <i>Shaimaa Mazhar MAHDI, Majeed Ali HABEED, and Zainab A. ABBAS</i>	1183
Organic Solar Cells: Progress, Challenges, and Prospects <i>Kh. B. IVANIUK and O. O. KLYMKEVYCH</i>	1193
Investigation of the Kinetics and Thermodynamics of Chlorpheniramine Adsorption from Prepared Activated Nanocarbon <i>Rawa Mustafa Abdel MAJEED, Noha Mohammad YAHYA, and Raed H. AL-saqa</i>	1217
Structure Formation and Macrorheology of Nanofilled Composites of Polypropylene/Co-polyamide/Mixed Oxide <i>V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA</i>	1239
Optimization of Biodiesel Production from Refined Oil Blend Using a Heterogeneous Nanoparticle Catalyst <i>Heba NASEEF, Reem TULAIMAT, Seba NASEEF, and Jasim ALEBRAHIM</i>	1257
The Effect of C ₆₀ Fullerenes on the Level of Fluctuations in the Maximum Contraction Force of the <i>musculus gastrocnemius</i> in Rats with Chronic Glyphosate Intoxication <i>O. M. ABRAMCHUK, D. M. NOZDRENKO, I. I. BARDADYM, O. V. KROPYVA, K. I. BOGUTSKA, and Yu. I. PRYLUTSKYY</i>	1271
Composition of Nanosilver and Lactic Acid for Disinfection in Poultry Farms <i>M. D. KUCHERUK, D. A. ZASIEKIN, R. O. DYMKO, C. H. LISHCHUK, and I. O. CHORNYI</i>	1279
Analysis of Certain Standardization Problems in the Field of Nanotechnology <i>I. O. SAKHNIUK, M. Kh. BYTKOV, L. V. KYRYLENKO, I. K. FEDOSEIEVA, and H. M. TITOVA</i>	1297

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

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editors—*D. S. Leonov, I. M. Zabolotnyy*

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

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: Media Identifier R30-03169

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

Редакція щоквартального збірника наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
у «Каталозі медіа України «Преса поштою»» 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

е-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4241221, +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 — 390 грн., тому — 1560 грн.;

для іноземних передплатників передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US\$ (37 EUR), тому — 160 US\$ (148 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	40 US\$	160 US\$
Сума до сплати					160 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 Private limited company ‘PresCentr Kyiv’ / «ПресЦентр Київ» (with address: UA-01019 Kyiv, Ukraine, P.B. 185, tel./fax: +380 44 5361180 / 44 5361175, and e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) or *via* Internet:

http://www.prescentr.kiev.ua/index.php?route=product/category&path=332_252_266, as well as besides the subscription *via* Subscription agency ‘Mercury’ / «Меркурій» (with juridical address: UA-49000 Dnipro, 10 Slobozhansky Ave., Bldg. 2, apt. 51, postal address in Kyiv: UA-03056 Kyiv, 27 Vadym Hetman Str., tel.: +380 93 3935740 / 44 2210557, e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com), 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 of 160 US\$ (or 148 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

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

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

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

Address of the Editorial Board Office:

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

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

Fax: +380 44 4242561.

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

Сборник научных трудов «*Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*» (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.).

Сборник ННН не публикует: статьи полемические, классификационные и узкоспециальные, содержащие решения стандартных задач; статьи описательные и методические (если метод не является принципиально новым); статьи, в которых излагаются отдельные этапы исследования или материал, разделённый на несколько последовательных публикаций; статьи о рядовых исследованиях, не представляющих общего интереса и не содержащих значимых выводов.

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. Експериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Внески співавторів», «Цитована література»), сжатым, без длинных введений, отступлений, повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков, 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 обязательно предоставляется по e-mail (или на компакт-диске) файл рукописи статьи (с иллюстративным материалом), набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

5. Электронная версия рукописи должна содержать аннотацию (200–250 слов) статьи (вместе с 5–6 **ключевыми словами**) и 5–7 **индексов PACS** (в последней редакции ‘Physics and Astronomy Classification Scheme 2010’—<http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>; см. **PACS numbers (imp.kiev.ua)**). 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 (цветные, черно-белые или полутоновые с градацией серого) должны быть 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 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 ссылке) её **цифрового идентификатора DOI**, если таковой имеется у соответствующей публикации (и указан на её интернет-странице издательства):

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, 9, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, 86: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, und 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] (Moskva: 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)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Ukrainian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. 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.

Рукописи можно направлять 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 подписанное авторами «Соглашение о передаче авторского права»:

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 (чи то 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 4241221, +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.

The Transactions does not publish: articles, which are polemical and classifying, have a restricted meaning, or contain the solutions of standard problems; descriptive and methodical articles (if the method is not basically new); articles presenting separate stages of studies or the material divided into several parts for subsequent publications; articles with trivial results, which are not of general interest and do not contain significant conclusions.

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> or **PACS numbers (imp.kiev.ua)**).

Manuscript Preparation: Papers should be typed with double spacing and wide margins on camera-ready pages of 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(s), Acknowledgement(s) (if any), Authors' Contributions (obligatory, if there is more than one), 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, und 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] (Moskva: 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) (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Ukrainian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli Zmis-*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

- hanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. 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).

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 Editor, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010. (Word's formula editor is undesirable for typing them!)

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 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 insert the colour illustrations into the PDF version of the article published on the Editorial Office site. (Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.)

Submission of Electronic Text with Figures: Authors should submit papers (with figures) by e-mail (tatar@imp.kiev.ua) or on a CD. The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting of 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 the 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)

Authors' contributions to the article: _____
(Please specify the contribution of each author, if there is more than one.)

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 обґрунтовувати 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 значимості.
- 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 поведіння 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 поведіння і є неприйнятною.
- Авторство повинне бути обмежене тими, хто зробив 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: 02.70.Ns, 07.05.Tp, 31.15.-p, 34.20.Gj, 36.20.-r, 82.30.Lp, 82.35.Np

Молекулярно-динамічне моделювання розподілу газоподібних продуктів піролізу поліетилену високої густини з використанням силового поля ReaxFF

Г. В. Тетерятников, А. Я. Карвацький, О. І. Іваненко

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
проспект Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

Об'єктом дослідження є процес піролізу поліетилену високої густини (ПВГ). Метою роботи є дослідження якісного та кількісного розподілів цінних і шкідливих газоподібних продуктів піролізу ПВГ та визначення раціональних температурних режимів перебігу процесу з максимальним виходом цінних продуктів і мінімізацією шкідливого впливу на навколишнє середовище. Дослідження ґрунтуються на методах молекулярно-динамічного (МД) моделювання у нанорозмірній обчислювальній комірці з використанням реакційного силового поля ReaxFF і спеціалізованих програмних продуктів Materials Studio і LAMMPS. Методика досліджень включає: створення в Materials Studio атомістичного моделю полімерного ланцюга з додаванням молекул Оксигену, проведення його геометричної оптимізації та мінімізації енергії й врівноваження у канонічному ізохорно-ізотермічному ансамблі (NVT) за температури у 300 К із кроком інтегрування по часу в 1 фс упродовж 5 нс; моделювання процесу піролізу в LAMMPS за температур у 600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C, 1800°C, 2000°C. За результатами МД-моделювання піролізу побудовано графіки виходу кількості молекул основних газоподібних продуктів залежно від часу, що включають O_2 , H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_4 , CO_2 . Показано, що з наближенням концентрації Оксигену до мінімуму більш значущими стають зміни у концентраціях проміжних і кінцевих газоподібних продуктів. Серед основних газоподібних продуктів піролізу найбільший вихід (≥ 10 молекул) мають такі компоненти: водень (H_2), метан (CH_4), етилен (C_2H_4), ацетилен (C_2H_2) та монооксид Карбону (CO). Проведено оптимізацію температурного режиму піролізу ПВГ за критерієм максимального виходу основних газоподібних продуктів, за результатами якої визначено, що за температури у 1000°C відбувається достатньо інтенсивне виділення H_2 , CH_4 , C_2H_4 та CO , а подальше підвищення температури до 1400°C, 1800°C та 2000°C приводить до збільшення виходу H_2 та зменшення виділення CO й деяких інших вуглеводнів (наприклад, CH_4). Тому температуру у 1000°C взято за

оптимальну. Одержані результати сприятимуть більш глибокому розумінню процесів піролізного розкладання ПВГ на нанорівні та розробці ефективних методів утилізації полімерних відходів.

The object of the study is the pyrolysis process of high-density polyethylene (HDPE). The aim of the work is to study the qualitative and quantitative distributions of valuable and harmful gaseous products of HDPE pyrolysis and to determine rational temperature regimes for conducting the process with the maximum yield of valuable products and minimizing the harmful impact on the environment. The research is based on the methods of molecular dynamics (MD) modelling within the nanosize-computing cell using the reaction force field ReaxFF and specialized software products, namely, Materials Studio and LAMMPS. The research methodology includes: creating an atomistic model of a polymer chain using Materials Studio with the addition of oxygen molecules, carrying out its geometric optimization and energy minimization with equilibration in a canonical isothermal–isobaric ensemble (*NVT*) at a temperature of 300 K with a time integration step of 1 fs over 5 ns; simulation of the pyrolysis process using LAMMPS at temperatures of 600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C, 1800°C, 2000°C. According to the results of MD simulation of pyrolysis, graphs of the yield of the number of molecules of the main gaseous products are constructed depending on time, namely, O₂, H₂, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₂O, CH₄, CO₂. As shown, when oxygen concentration approaches the minimum, changes in the concentrations of the intermediate and final gaseous products become more significant. Among the main gaseous products of pyrolysis, the following components have the highest yield (≥ 10 molecules): hydrogen (H₂), methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), acetylene (C₂H₂), and carbon monoxide (CO). The temperature regime of HDPE pyrolysis is optimized based on the criterion of maximum yield of the main gaseous products, the results of which determine that, at a temperature of 1000°C, a sufficiently intensive release of H₂, CH₄, C₂H₄ and CO occurs, and a further increase in a temperature to 1400°C, 1800°C and 2000°C leads to both an increase in the yield of H₂ and a decrease in the release of CO and some other hydrocarbons (*e.g.*, CH₄). Therefore, a temperature of 1000°C is taken as optimal. The results obtained will contribute to a deeper understanding of the processes of pyrolysis decomposition of HDPE at nanolevel and the development of effective methods for the utilization of polymer waste.

Ключові слова: піроліза, поліетилен високої густини, молекулярна динаміка, силове поле ReaxFF, моделювання, газоподібні продукти.

Key words: pyrolysis, high-density polyethylene, molecular dynamics, force field ReaxFF, simulation, gaseous reaction products.

(Отримано 4 квітня 2025 р.; після доопрацювання — 16 травня 2025 р.)

1. ВСТУП

У сучасну епоху зростаючої кількості пластикових відходів питання ефективної утилізації полімерів набуває особливої актуа-

льності. Поліетилен високої густини (ПВГ) є одним із найпоширеніших матеріалів, який застосовується у виробництві пакувальних матеріалів, пластикових пляшок, труб та інших виробів. Тільки у 2021 році глобальний ринок ПВГ сягнув обсягу у понад 54 млн. тонн з подальшим прогнозуванням до 78 млн. тонн у 2028 році [1].

Традиційні методи утилізації часто супроводжуються високою енергетичною витратою та шкідливими викидами, що стимулює пошук альтернативних технологій. Одним із перспективних підходів є піроліза, яка полягає в термічному розкладанні полімерів у середовищі за нестачі кисню, завдяки чому високомолекулярні речовини розкладаються на низькомолекулярні [2, 3]. Продуктами реакції процесу піролізу є гази, рідини та тверді речовини, які зазвичай називають «піролізними газами», «піролізними маслами» та «піролізним коксом» відповідно [4].

Сучасний розвиток комп'ютерних наук і квантової механіки (КМ) відкриває нові можливості для глибокого дослідження властивостей матеріалів і хімічних реакцій на атомарному та нанорівні. Цей підхід дає можливість ефективно прогнозувати фізико-хімічні властивості полімерів і аналізувати основні механізми, що впливають на їхню поведінку на атомарно-молекулярному рівні [5]. Методи КМ-моделювання засновано на *ab initio* підході й дають змогу точно описувати хімічні процеси, проте використання їх вимагає значних обчислювальних ресурсів, що робить їх малоефективними для дослідження великих систем (тисячі атомів) і масштабів часу. Для вирішення таких проблем було розроблено реактивне силове поле ReaxFF (Reactive Force-Field), яке разом з альтернативним підходом на основі методів молекулярної динаміки (МД) забезпечує майже таку точність, як і КМ, але дає можливість проводити реалістичні МД-симуляції наномасштабного моделювання зі значно меншими обчислювальними витратами, наближеними до витрат простих силових полів [6].

Застосування сучасних методів комп'ютерного моделювання, зокрема реактивних МД-симуляцій з використанням потенціалу ReaxFF, сприяє новим можливостям для детального вивчення механізмів піролізу. ReaxFF дає змогу відслідковувати процес утворення та руйнування хімічних зв'язків у режимі реального часу в наномасштабі, що є важливим для розуміння розподілу газоподібних продуктів, які формуються в процесі розкладання полімерів. Аналіза одержаних даних сприяє оптимізації умов піролізу, забезпечуючи більш ефективне перетворення полімерних відходів у продукти з високою доданою вартістю та зменшення негативного впливу на довкілля [7].

ReaxFF успішно застосовується для моделювання хімічних реакцій і знаходить широке застосування у різних галузях, зокре-

ма стосовно органічних реакцій [7]. Наприклад, у праці [8] за допомогою МД-симуляцій з використанням ReaxFF досліджено піролізу трьох полімерних матеріалів. Ці попередні дослідження значно сприяли впровадженню силового поля ReaxFF у практику МД-моделювання процесів піролізу полімерів. У цьому контексті важливу роль відіграють спеціалізовані програмні продукти для МД-моделювання, такі як Materials Studio [9] і LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [10]. Окрім вказаних програм, також є велика кількість іншого програмного забезпечення [11], за допомогою якого можна створювати початкові конфігурації високомолекулярних структур, виконувати оптимізацію їхніх геометричних та енергетичних параметрів, врівноважувати та здійснювати продуктивне моделювання, візуалізацію результатів МД-симуляцій тощо.

У праці [12] з використанням широкомасштабного МД-моделювання ReaxFF досліджено характеристики утворення газів під час піролізу зшитого поліетилену. Результати моделювання показали, що до основних газових продуктів, які утворюються в значній кількості, належать водень, метан, ацетилен, етилен, етан і монооксид Карбону. На основі МД-дослідження піролізу зшитого поліетилену запропоновано методику трьох співвідношень для виявлення пошкоджень у силових кабелях. Результати числового моделювання за хемічним складом газоподібних продуктів узгоджуються з експериментом.

Працю [13] присвячено дослідженню поведінки спільної піролізу вугілля з поліетиленом і полістиролом за допомогою реактивного МД-моделювання на основі силового поля ReaxFF. Встановлено, що окремі результати моделювання добре узгоджуються з експериментальними даними. Результати МД-моделювання спільної піролізу показують, що наявність вугілля сприяє первинному розкладанню поліетилену за низьких температур, але незначно за високих температур.

Отже, теоретичні дослідження процесу піролізного розкладання полімерів на атомарному рівні з використанням методів МД-моделювання на основі реакційного силового поля ReaxFF є актуальним завданням. Вказаний підхід уможливує більш глибоке розуміння механізмів розкладання високомолекулярних сполук порівняно з експериментом, визначення якісного та кількісного складу цінних і шкідливих продуктів піролізу, раціональні температурні режими проведення процесу, мінімізацію матеріальних і людських ресурсів та шкідливого впливу на довкілля.

З проведеного літературного огляду видно, що наразі недостатньо досліджено піролізу ПВГ за різних температур проведення процесу. Тому за мету поточної роботи було обрано дослідження якісного та кількісного розподілів цінних і шкідливих газоподіб-

них продуктів піролізу поліетилену високої густини та визначення раціональних температурних режимів проведення процесу з максимальним виходом цінних продуктів та мінімізацією шкідливого впливу на навколишнє середовище.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

У даній роботі теоретичні дослідження піролізу ПВГ базуються на реактивному МД-моделюванні з використанням силового поля ReaxFF та програмних продуктів Materials Studio і LAMMPS.

Молекулярна динаміка ґрунтується на другому Ньютоновому законі у двох формулюваннях через пришвидшення та потенціальну енергію (силове поле) — на Кулоновому законі та на ван дер Ваальсовому взаємодіянні.

Силове поле ReaxFF є повністю реактивним гібридом між потенціалами порядку зв'язку та хемічними силовими полями, в якому враховуються динамічне утворення ковалентних зв'язків і поляризаційні ефекти, валентність атомів та електростатичний і дисперсійний внески [14]. Тому за допомогою ReaxFF можна точно моделювати як ковалентні, так і електростатичні взаємодії для різноманітних матеріалів на нанорівні.

Енергетичний внесок у потенціал ReaxFF можна узагальнити таким чином [14]:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{angle} + E_{tors} + E_{vdW} + E_{Coulomb} + E_{specific}, \quad (1)$$

де E_{bond} — неперервна функція міжатомової віддалі для опису енергії, пов'язаної з утворенням зв'язків між атомами; E_{over} — енергетичний «штраф», який запобігає надмірній координації атомів, що базується на правилах атомової валентності; E_{angle} , E_{tors} — енергії, що пов'язані з деформацією валентного й торсійного кутів; E_{vdW} , $E_{Coulomb}$ — дисперсійні й електростатичні енергетичні внески, розраховані між усіма атомами, незалежно від зв'язаності та порядку зв'язків; $E_{specific}$ представляє специфічні для системи складові, які враховуються у разі потреби, наприклад, зв'язування Гідрогену, корекції Карбону тощо.

Узагальнений алгоритм МД-моделювання процесу піролізу ПВГ включає такі основні етапи:

- побудову початкової аморфної молекулярної структури (моделю) ПВГ-О₂ за допомогою Materials Studio;
- оптимізацію геометрії молекулярного моделю ПВГ-О₂ та мінімізацію його енергії;
- врівноваження молекулярного моделю ПВГ-О₂ під ізохорно-ізотермічним канонічним ансамблем NVT за заданими температурою, кроком інтегрування за часом і тривалістю процесу;

— конвертацію файлів Materials Studio молекулярного моделю ПБГ-О₂ у data-файл LAMMPS;
 — продуктивні розрахунки процесу піролізу з використанням молекулярного моделю ПБГ-О₂ з приєднаним силовим полем ReaxFF у програмному забезпеченні LAMMPS під канонічним ансамблем *NVT* за різних температур, за заданими кроком інтегрування за часом і тривалістю моделювання.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Побудова молекулярного моделю в Materials Studio

Побудову початкового аморфного молекулярного моделю ПБГ-О₂ здійснено в програмному забезпеченні Materials Studio [9] з використанням модулів «Amorphous Cell Package» і «Forcite» та узгодженого силового поля CVFF [20]. На першому етапі було створено наномасштабну кубічну комірку з розмірами $L_{cell} \times L_{cell} \times L_{cell}$, де L_{cell} — лінійний розмір комірки (у [нм]), який визначається за наперед заданою густиною молекулярного моделю ПБГ-О₂ [12]:

$$L_{cell} = \sqrt[3]{\frac{10(100m_C + 202m_H) + 1002m_O}{N_A \rho_{cell}}}, \quad (2)$$

де $m_C = 12,011$ г/моль — атомовая маса Карбону, $m_H = 1,008$ г/моль — атомовая маса Гідрогену, $m_O = 15,999$ г/моль — атомовая маса Оксигену, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — стала Авогадро; $\rho_{cell} = 0,99$ г/см³ — наперед задана густина молекулярного моделю ПБГ-О₂.

Відповідно лінійний розмір кубічної комірки становить $L_{cell} = 3,07$ нм.

Затим було здійснено побудову лінійного молекулярного ланцюга поліетилену $n(-C_2H_4-)$ з приєднаним силовим полем CVFF, де $n = 100$ — ступінь полімеризації (рис. 1).

Створення випадкової аморфної молекулярної структури ПБГ-О₂ здійснювалося шляхом заповнення кубічної комірки

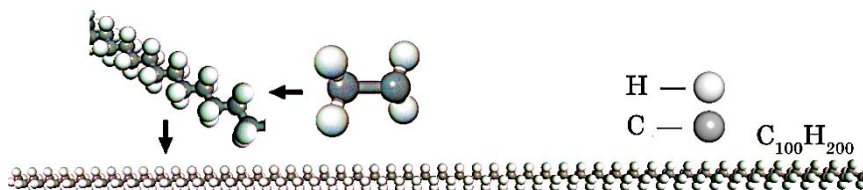


Рис. 1. Поліетиленовий ланцюг C₁₀₀H₂₀₂, створений в Materials Studio.¹

закритими ланцюгами поліетилену $C_{100}H_{202}$ та молекулами Оксигену O_2 за методом Монте-Карло [17] до досягнення заданої густини $\rho_{cell} = 0,99 \text{ г/см}^3$ (рис. 2).

У початкових аморфних молекулярних структурах віддалі між атомами у молекулах можуть не відповідати точним значенням. Тому на другому етапі алгоритма МД-моделювання було проведено геометричну оптимізацію аморфної молекулярної структури ПВГ- O_2 з метою встановлення точних значень віддалі між атомами у молекулах моделю [15].

Відомо, що початкові молекулярні моделі також характеризуються надто великими значеннями внутрішньої енергії. Водночас молекули моделю перебувають у дуже нестабільному стані. Тому наступним кроком реалізації алгоритма МД-моделювання була мінімізація енергії молекулярної структури ПВГ- O_2 методом спряженого градієнту. Водночас точність конвергенції потенціальної енергії молекулярної структури становила 10^{-5} ккал/моль, а сили — 10^{-3} ккал/(моль·нм).

Однак після виконання процедур геометричної оптимізації та мінімізації енергії аморфні молекулярні структури полімерів розташовуються в об'ємі кубічної комірки нерівномірно, а повна енергія системи ще значно відрізняється від значення для рівноважного стану. Тому, для того щоб молекулярна система перейшла у стан рівноваги, проводять процедуру врівноваження, що займає певний час і виконується перед продуктивним МД-моделюванням.

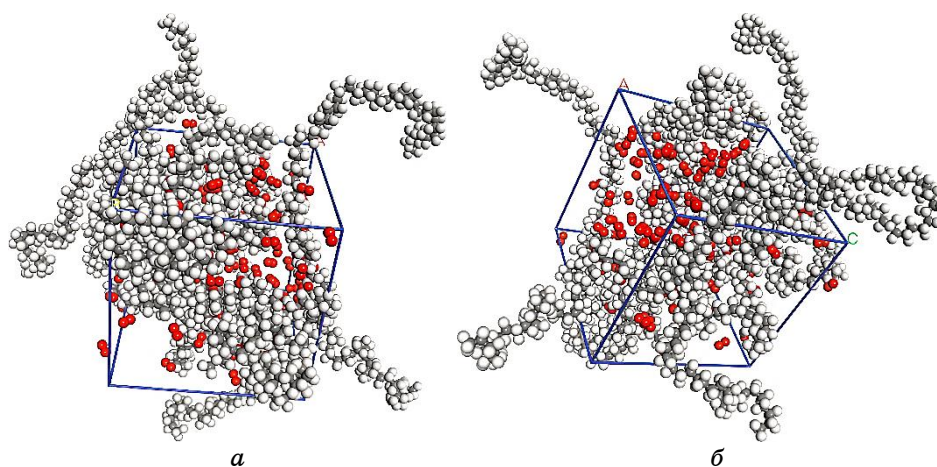


Рис. 2. Випадковий аморфний молекулярний модель ПВГ- O_2 , що складається з 10 молекул $C_{100}H_{202}$ і 100 молекул O_2 із заданою густиною у $0,99 \text{ г/см}^3$: а, б — види під різними кутами; ● — атом Карбону, ○ — атом Гідрогену, ● — атом Оксигену.²

Саме тому на третьому етапі алгоритма МД-моделювання було проведено врівноваження чи то відпал аморфної молекулярної структури ПВГ-О₂ в канонічному ансамблі *NVT* за температури у 300 К з кроком інтегрування за часом у 1 фс упродовж 5 нс. Водночас температура системи контролювалася за допомогою термостата Носе–Гувера [18] з постійною демпфування у 100 фс. Графіки змін кінетичної, потенціальної та повної енергій під час процесу врівноваження наведено на рис. 3.

З графіків (рис. 3) видно, що на початковому етапі (близько перших 300–400 пс) відбувається швидка релаксація молекулярної структури. Потенціальна енергія різко знижується від вищих значень до стабільного рівня. Кінетична енергія спочатку дещо зростає, а потім теж стабілізується. Після початкового перехідного періоду криві стають стабільними, що свідчить про досягнення системою рівноваги. Повна енергія молекулярної системи також коливається незначно, що вказує на те, що врівноваження відбулося успішно.

На четвертому етапі реалізації алгоритма МД-моделювання потрібно виконати конвертацію файлів даних моделювання. LAMMPS і Materials Studio підтримують різні типи файлів; тому для використання молекулярної структури ПВГ-О₂ у програмі LAMMPS, створеної та врівноваженої в Materials Studio, файли типу з розширенням **.car* і **.mdf* потрібно конвертувати у формат **.data* за допомогою модуля *msi2lmp* [16]. Оскільки конвертований за допомогою модуля *msi2lmp* файл містить дані про силове поле CVFF, а також дані про ковалентні зв'язки, кути та дегідри, які не потрібні для реакційного потенціалу ReaxFF, то перед його використанням у програмі LAMMPS вказані дані потрібно видалити.

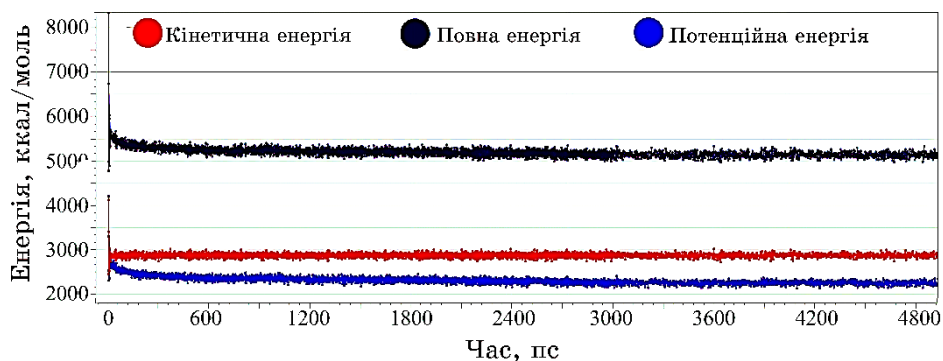


Рис. 3. Енергетичний стан молекулярного моделю ПВГ-О₂ під час врівноваження з використанням *NVT*-ансамблю за температури у 300 К.³

3.2. Моделювання піролізу ПВГ–O₂ в LAMMPS

На п'ятому етапі алгоритма МД-моделювання проведено продуктивні розрахунки процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ у програмному забезпеченні LAMMPS з використанням реакційного силового поля ReaxFF, що дає можливість відтворювати поведінку матеріалу на наномасштабному рівні.

У LAMMPS є декілька версій потенціалів ReaxFF, які відрізняються між собою за складом реагентів молекулярних систем. У поточних симуляціях використано версію силового поля ReaxFF CHO, яку було розроблено Ченовет та ін. [6]. Параметри потенціалу ReaxFF також описано у праці [19].

Продуктивне моделювання процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ проведено за різних значень температур (600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C, 1800°C, 2000°C) з використанням канонічного *NVT*-ансамблю як і під час врівноваження, але з кроком інтегрування за часом у 0,5 фс і впродовж 250 пс. Водночас температура системи контролювалася за допомогою термостата Носе–Гувера [18] з постійною демпфування у 50 фс. Кожні 1000 кроків за часом значення порядків ковалентних зв'язків відбиралися 20 разів з інтервалом вибірки в 1 крок для обчислення середнього порядку ковалентних зв'язків, які використовуються для підрахунку осереднених значень кількості молекул кожного з продуктів піролізу в молекулярній системі [12].

Для моделювання процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ методами МД використано модифікований скрипт LAMMPS (*in.CHO.lmp*) [10], у якому застосовано потенціал ReaxFF CHO [7]. МД-моделювання процесу піролізу проведено на персональному комп'ютері Intel core i9 CPU 3.9 GHz 24 Cores. Тривалість моделювання для кожної температури з використанням 24 Cores становить біля 24–30 годин і воно здійснювалося в режимі *restart*. Водночас у скрипті *in.CHO.lmp* кожні 1000 кроків за часом було налаштовано виведення результатів продуктів піролізу у файл *species.out*.

Результати моделювання процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ за порівняно низьких температур (600°C, 800°C) впродовж малого масштабу часу (250 пс) не привели до розкладання ПВГ. Це пояснюється тим, що ПВГ може витримувати значне підвищення температури впродовж короткого періоду часу через його високу густину та термостійкість завдяки сильному міжмолекулярному взаємодіянню.

Верифікацію результатів моделювання процесу піролізу проведено за густини поліетилену у 0,92 г/см³ та температури у 1000°C за даними числового моделювання [12]. Для цього додатково було проведено відповідне моделювання. Результати порів-

няння осереднених значень продуктів піролізу (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO) на інтервалі 60–200 пс з відповідними даними [12] показали, що відхили поточних даних від даних [12] лежать у межах 4–12%, що може бути пов'язане з використанням різних обчислювальних ресурсів і з різною структурою поліетилену (аморфний або зшитий). Тобто одержані дані порівняння підтверджують вірогідність поточних результатів МД-моделювання.

3.3. Аналіза результатів моделювання ПВГ– O_2

На рисунку 4 наведено графіки зміни кількості молекул основних газоподібних продуктів (O_2 , H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_4 , CO_2) у процесі піролізу молекулярної системи ПВГ– O_2 за температури у 1400°C . Однак під час МД-моделювання активної стадії процесу утворюється понад 100 продуктів піролізу ПВГ, з яких тільки 9 з відмічених вище було використано для аналізу. На початку процесу зміни концентрацій газів відбуваються пере-

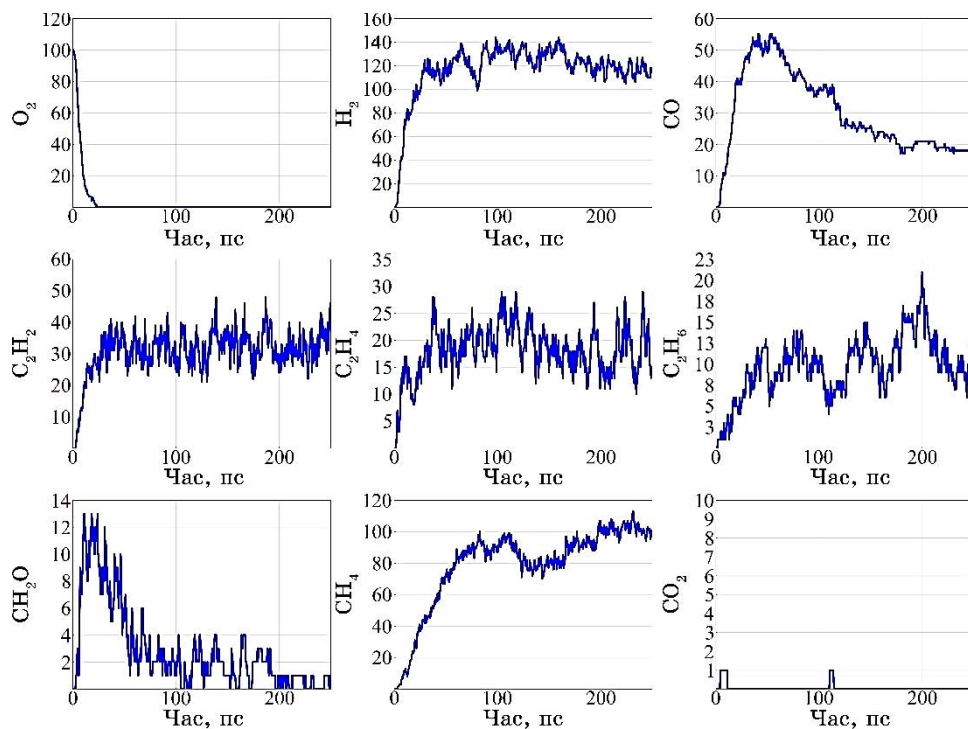


Рис. 4. Зміна кількості молекул газоподібних продуктів (O_2 , H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_4 , CO_2) в процесі піролізу молекулярної системи ПВГ– O_2 за температури у 1400°C .⁴

важно за рахунок реагування з молекулярним киснем, що й запускає основні реакції розкладання. Як видно із графіків, спочатку концентрація кисню залишається на високому рівні, проте з певного моменту часу, який можна назвати початковим, вона починає різко зменшуватися. Цей час визначає момент, коли в молекулярній системі відбувається перехід від відносно пасивного стану до активної стадії розкладання, коли кисень починає активно реагувати і його концентрація стрімко зменшується практично до нуля.

Після того як концентрація кисню наближається до нуля, на перший план виходять зміни у концентраціях проміжних і кінцевих газоподібних продуктів. На графіках чітко простежується, що спочатку ці концентрації можуть зростати достатньо стрімко, іноді демонструючи різкі піки або короточасні спади, а потім вони стабілізуються та починають коливатися довкола певного сталого значення. Це вказує на досягнення своєрідної рівноваги або динамічного балансу в процесі піролізу.

Особливо помітно, що серед основних газоподібних продуктів реакції можна виділити водень (H_2), метан (CH_4), етилен (C_2H_4), ацетилен (C_2H_2) та монооксид Карбону (CO). Ці речовини утворюються у відносно великих кількостях (≥ 10 молекул), що свідчить про їхню вагомую роль у хемічних перетвореннях. На деяких кривих (рис. 4) можна простежити достатньо різке зростання на початку процесу, а потім більш плавний перехід на полицю, коли їхня концентрація вже не змінюється настільки ж стрімко. Водночас діоксид Карбону (CO_2) практично не утворюється на інтервалі до 250 пс (рис. 4).

Важливо відмітити, що зафіксоване різке падіння концентрації кисню на графіках є ключовою ознакою початку інтенсивних хемічних реакцій. Варто підкреслити, що, коли концентрація кисню прямує до нуля, виникають умови для подальших перетворень і утворення таких газів, як водень, який з'являється в результаті розщеплення вуглеводневих зв'язків, та інші вуглеводні (метан, етан, етилен, ацетилен), які формуються внаслідок складних радикальних реакцій розпаду органічної матриці. Одночасно відбувається утворення монооксиду Карбону, що є продуктом неповного окиснення або часткового розкладу вуглецевих структур за наявності кисню.

На деяких етапах піролізу (рис. 4) концентрації проміжних газів можуть коливатися, оскільки вони беруть активну участь у подальших реакціях перетворення та можуть як швидко утворюватися, так і зникати. Далі, після досягнення певної температурної та реакційної рівноваги, відбувається вихід на стабільні полиці, що свідчить про встановлення рівноважного стану, коли швидкість утворення цих газів приблизно дорівнює швидкості

їхнього подальшого перетворення або відведення з реакційної зони.

Графіки на рис. 4 демонструють типову картину процесу піролізу полімерів: швидке падіння концентрації кисню, динамічне зростання концентрацій газоподібних продуктів з наступною стабілізацією. Подібні дослідження допомагають глибше зрозуміти механізми термічної деструкції, а також визначити ключові продукти, які утворюються в результаті високотемпературного розкладання органічних матеріалів. Така інформація може бути вкрай важливою для проектування процесів утилізації, контролю безпеки або розробки нових матеріалів з поліпшеними термостійкими властивостями.

Отже, у підсумку, можна зазначити, що початок процесу інтенсивного розкладання припадає на момент різкого падіння концентрації кисню, після чого відбувається стрімке зростання та подальша стабілізація виходу газових продуктів.

На рисунку 5 проілюстровано осереднені значення кількості виділених молекул H_2 , CH_4 , C_2H_4 та CO під час піролізу ПВГ за чотирьох різних температур.

Наступним кроком дослідження є порівняння виходу основних газоподібних продуктів (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 та CO) за різних температур перебігу процесу піролізу (рис. 5). Це потрібно для розуміння, як саме температура впливає на кінетику утворення та стабілізації виходу кожного з вказаних продуктів. Така аналіза дасть змогу глибше зрозуміти механізми розкладання та визначити оптимальні умови, за яких формування певних газів можна або стимулювати, або зменшувати. Це важливо як для промислових процесів піролізу, так і для безпечної утилізації.

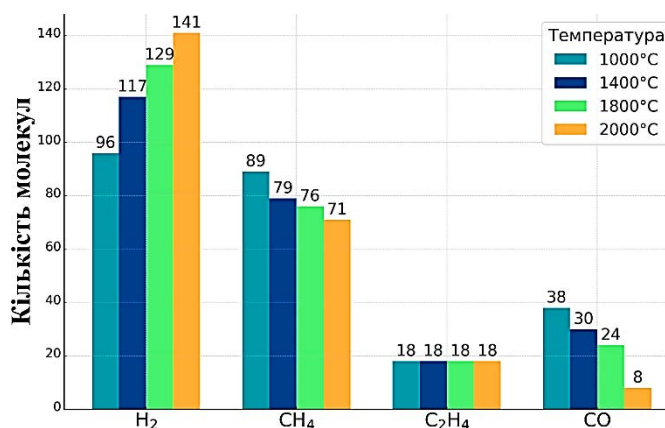


Рис. 5. Осереднені значення кількості молекул H_2 , CH_4 , C_2H_4 та CO за температур у 1000°C, 1400°C, 1800°C та 2000°C.⁵

Водень. Зростання кількості водню з підвищенням температури (рис. 5) пов'язане з тим, що за вищих температур органічні (або карбонові) зв'язки розриваються інтенсивніше, сприяючи більшому виділенню атомів Гідрогену. Чим вища температура, тим сильніший розпад і тим більше Гідрогену вивільнюється.

Метан. Пониження концентрації CH_4 зі збільшенням температури (рис. 5) можна пояснити тим, що за більш інтенсивного термічного навантаження метан або швидше розкладається на водень та карбонові радикали, або бере участь у вторинних реакціях з утворенням інших сполук (наприклад, CO). Тобто спочатку за нижчих температур метан активно утворюється, але за вищих може частково розкладатися, утворюючи інші сполуки (рис. 4).

Етилен часто є проміжною сполукою в реакціях термічного розкладання вуглеводневих матеріалів. Осереднені значення кількості молекул етилену практично не змінюються на інтервалі температур 1000–2000°C.

Монооксид Карбону. Спостерігається зменшення кількості молекул CO з ростом температури (рис. 5). Порівняно з 1000°C, за 1800°C концентрація молекул CO зменшується на 37%, а за 2000°C — на 79%.

Вплив рівня температури на процес піролізу ПВГ є таким:

— за температури у 1000°C відбувається достатньо інтенсивне виділення водню, метану, етилену та CO (рис. 5); підвищення температури до 1400°C, 1800°C і 2000°C приводить до зміни співвідношення між газоподібними продуктами, зокрема збільшується кількість молекул H_2 та водночас зменшується кількість виділених молекул CO та деяких інших вуглеводнів, наприклад, CH_4 . Однак підвищення температури зовсім не впливає на кількість молекул C_2H_4 , що виділяються в процесі піролізу;

— з точки зору практичної доцільності температура у 1000°C може вважатися достатньою для початку ефективного процесу піролізу ПВГ, оскільки подальше збільшення температури вимагає значного підвищення енергетичних витрат.

Таким чином, у підсумку температуру у 1000°C можна прийняти за оптимальну. Подальше збільшення температури до 1400°C, 1800°C та 2000°C змінює склад газів у бік зростання виходу H_2 та зменшення CO , що є позитивним результатом, оскільки приводить до зменшення шкідливих викидів.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження процесу піролізу поліетилену високої густини за допомогою реактивного МД-моделювання з використанням силового поля ReaxFF дає змогу одержати більш глибоке розуміння механізмів розкладання й утворення газоподібних продуктів на

нанорівні порівняно з фізичним експериментом. Аналіза проведених числових експериментів показала, що критичним етапом є різке пониження концентрації кисню, яке запускає подальші реакції розкладання полімерної матриці.

У процесі піролізу визначено якісний і кількісний склади цінних газоподібних продуктів, таких як водень, метан, етилен, ацетилен тощо, та шкідливих — монооксиду та діоксиду Карбону, динаміка концентрацій яких характеризується різким початковим зростанням з подальшою стабілізацією виходу, що свідчить про встановлення динамічного рівноважного стану в молекулярній системі. Залежність виходу продуктів піролізу від температурного режиму показала, що за 1000°C вже спостерігається інтенсивний процес, проте подальше підвищення температури до 1400–2000°C сприяє збільшенню виходу водню та зменшенню виділення монооксиду Карбону, що має практичне значення для оптимізації енергетичних витрат та екологічної безпеки процесу.

Отже, застосування реакційного молекулярно-динамічного моделювання з використанням сучасного програмного забезпечення (Materials Studio і LAMMPS) надає можливість не лише детально вивчати хемічні перетворення на атомарному рівні під час піролізу, але й сприяти розробкам ефективних методик утилізації полімерних відходів. Одержані результати можуть стати підґрунтям для подальшої оптимізації технологічних параметрів піролізу, що є важливим як з екологічної, так і з економічної точок зору.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. BlueWeaveConsulting, *High Density Polyethylene Hdpe Market*; <https://www.blueweaveconsulting.com/report/high-density-polyethylene-hdpe-market>
2. S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, *Energ. Convers. Manage.*, **115**: 308 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
3. N. Jasminská, T. Brestovič, and M. Čarnogurská, *Acta Mech. Autom.*, **7**, No. 1: 20 (2013); <https://doi.org/10.2478/ama-2013-0004>
4. Y.-F. Huang, P.-T. Chiueh, W.-H. Kuan, and S.-L. Lo, *Energy*, **89**: 974 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.035>
5. Y. K. Choi, S.-J. Park, S. Park, S. Kim, N. R. Kern, J. Lee, and W. Im, *J. Chem. Theory Comput.*, **17**, No. 4: 2431 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00169>
6. Kimberly Chenoweth, Adri C. T. Van Duin, and William A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, **112**, No. 5: 1040 (2008); <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
7. A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, **105**, No. 41: 9396 (2001); <https://doi.org/10.1021/jp004368u>
8. T. B. Y. Chen, A. C. Y. Yuen, B. Lin, L. Liu, A. L. P. Lo, Q. N. Chan,

- J. Zhang, S. C. P. Cheung, and G. H. Yeoh, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **153**: 104931 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104931>
9. BIOVIA Materials Studio; https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio_
 10. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator; <https://www.lammps.org/#gsc.tab=0>
 11. I. V. Omelchuk and A. Y. Karvatskii, *Visnyk of Vinnytsia Polytechnical Institute*, **1**: 1 (2024) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-128-137>
 12. Jiamin Kong, Kai Zhou, Xiancheng Ren, Yidong Chen, Yuan Li, and Pengfei Meng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **169**: Article ID 105847 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105847>
 13. Dikun Hong, Ping Li, Ting Si, and Xin Guo, *Energy*, **218**: Article ID 119553 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119553>
 14. Thomas P. Senftle, Sungwook Hong, Md. Mahbubul Islam, Sudhir B. Kylasa, Yuanxia Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, Roman Engel-Herbert, Michael J. Janik, Hasan Metin Aktulga, Toon Verstraelen, Ananth Grama, and Adri C. T. van Duin, *npj Computational Materials*, **2**, Iss. 1: Article No. 15011 (2016); <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>
 15. *Experimental Data for O₂ (Oxygen Diatomic)* (2022); <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=7782447&charge=0>
 16. *msi2lmp Program Convert Tool LAMMPS Module Github Website*; <https://github.com/lammps/lammps/blob/develop/tools/msi2lmp/README>
 17. R. L. C. Akkermans, N. A. Spenley, and S. H. Robertson, *Mol. Simulat.*, **39**, Nos. 14–15: 1153 (2013); <https://doi.org/10.1080/08927022.2013.843775>
 18. H. A. Posch, W. G. Hoover, and F. J. Vesely, *Phys. Rev. A*, **33**, No. 6: 4253 (1986); <https://doi.org/10.1103/physreva.33.4253>
 19. H. M. Aktulga, J. C. Fogarty, S. A. Pandit, and A. Y. Grama, *Parallel Comput.*, **38**, Iss. 4–5: 245 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.parco.2011.08.005>
 20. Jurgen Lange, Fernando Gomes de Souza Jr., Marcio Nele, Frederico Wanderley Tavares, Iuri Soter Viana Segtovich, Guilherme Carnerio Queiroz da Silva, and José Carlos Pinto, *Macromol. Theor. Simul.*, **25**, No. 1: 45 (2015); <https://doi.org/10.1002/mats.201500049>

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

¹ Fig. 1. C₁₀₀H₂₀₂ polyethylene chain modelled in Materials Studio.

² Fig. 2. Random amorphous molecular model HDPE–O₂ consisting of 10 molecules of C₁₀₀H₂₀₂ and 100 molecules of O₂ with a given density of 0.99 g/mole: *a*, *б*—views from different angles; ●—carbon atom, ○—hydrogen atom, ●—oxygen atom.

³ Fig. 3. Energy profile of the HDPE–O₂ model during equilibration using the NVT ensemble at a temperature of 300 K.

⁴ Fig. 4. Change in the number of molecules of gaseous products (O₂, H₂, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₂O, CH₄, CO₂) during pyrolysis of the molecular system at 1400°C.

⁵ Fig. 5. Average values of the number of H₂, CH₄, C₂H₄ and CO molecules at temperatures of 1000°C, 1400°C, 1800°C and 2000°C.

PACS numbers: 31.15.xv, 34.20.Cf, 36.40.Qv, 61.48.-c, 62.25.Mn, 81.05.U-, 85.85.+j

Молекулярно-динамічне моделювання впливу температури та швидкості деформації на міцність карбін-графенових наноелементів

С. О. Котречко^{1,2,3}, О. В. Овсянніков¹, М. А. Барвінко¹

¹Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01601 Київ, Україна

³Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

Наведено результати молекулярно-динамічного моделювання впливу температури та швидкості деформації на міцність карбін-графенових наноелементів (КГН), які складаються із графенових листів, з'єднаних карбіновими ланцюжками. Для моделювання використано новітній «Machine Learning» АСЕ-потенціал. Встановлено, що міцність КГН контролюється міцністю контактних зв'язків, які з'єднують карбіновий ланцюжок з графеновими листами, а процес руйнування їх має термоактиваційний характер. Показано, що в напівлогаритмічних координатах міцність КГН лінійно зростає зі збільшенням швидкості деформації; водночас чутливість міцності до швидкості деформації зростає зі зростанням температури. За $T = 900$ К збільшення швидкості деформації на два порядки зумовлює зростання міцності на 6,5%. Зростання температури за постійної швидкості деформації спричинює зменшення міцності КГН. За швидкості деформації у $7,8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ зменшення міцності КГН в інтервалі температур 3–900 К не перевищує 20%. Це набагато менше величини відповідного ефекту для металевих нанодротів. Низька чутливість міцності КГН щодо температури та швидкості деформації обґрунтовує ефективність використання їх в якості елементів стрейнтроники.

The presented results of molecular-dynamics simulations reveal the effect of temperature and strain rate on the strength of carbyne-graphene nanostructures (CGN), which are composed of graphene sheets connected

by carbyne chains. A state-of-the-art ‘Machine Learning’ ACE potential is used for the simulations. As established, the strength of CGN is governed by the strength of contact bonds connecting carbyne chains with graphene sheets, and the bond-breaking process exhibits thermally activated behaviour. As demonstrated, in semi-logarithmic co-ordinates, the strength of CGN increases linearly with increasing strain rate; simultaneously, the sensitivity of strength to strain rate is rising as temperature increases. At $T = 900$ K, increasing the strain rate by two orders of magnitude leads to a strength increase of 6.5%. An increase in temperature at a constant strain rate results in a decrease in CGN strength. At a strain rate of $7.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, the decrease in CGN strength over a temperature range of 3–900 K does not exceed 20% that is significantly lower than the corresponding effect observed in metallic nanowires. The low sensitivity of CGN strength to temperature and strain rate substantiates their effective use as straintronics elements.

Ключові слова: карбін, графен, карбін-графенові нанoeлементи, контактний зв’язок, низькорозмірна наноструктура, міцність.

Key words: carbyne, graphene, carbyne–graphene nanoelements, contact bond, low-dimensional nanostructure, strength.

(Отримано 16 липня 2025 р.)

1. ВСТУП

Одноатомові ланцюжки Карбону вважаються ідеальними одновимірними провідниками та найтоншими можливими міжз’єднаннями для перспективних нанопристроїв [1–3]. Відтак, карбіни можуть застосовуватися в майбутніх пристроях, таких як транспортні канали, міжз’єднання на кристалі для молекулярної електроніки та спінтронні нанопристрої [4–6].

Зазвичай механічні властивості карбіну та графену досліджують як для ізольованих об’єктів: карбіну як нескінченного ланцюга [7], кільця [8–10] або скінченного ланцюга з одинокими атомами Гідрогену або металу на кінцях [10, 11]. Такі дослідження дають змогу одержати властивості ідеального поліїну та кумулену з монотонною структурою; але ж у реальних об’єктах атомарні ланцюги термінуються на інших вуглецевих структурах, зазвичай двовимірних [5, 12].

Аналогічно, дослідження графену сконцентровано на його властивостях у нескінченно періодичних умовах, у нанострічках, на впливі дефектів, пошкоджень і впливі доданих атомів металів або навіть на самому процесі формування карбіну розтягуванням графенових нанострічок [13, 14].

Навіть створений у [15] модель впливу довжини, температури та хемічного оточення на міцність карбінового ланцюга побудо-

ваний з використанням періодичних умов, тобто за відсутністю місця закріплення карбіну. Проте в [16] було показано, що руйнування КГН у зігзаг-орієнтації відбувається саме у контактному зв'язку. Також у чисельних дослідженнях анравлінгу графену показано, що саме у контактній частині відбувається розрив атомових зв'язків, що приводить до видовження карбінового ланцюга [14, 17]. Тому важливим є саме дослідження таких об'єктів, як карбін-графенові нанoelementи, що складаються з графенових листів, з'єднаних карбіновим ланцюжком, бо вони вже містять у собі цю контактну зону, яка й викликає найбільший інтерес з точки зору міцності у реальних об'єктах скінченного розміру, які вже одержують розтягуванням графену [12].

Ефективним методом дослідження нанорозмірних об'єктів є метод молекулярної динаміки. Але до останнього часу проблемою було налаштування потенціалу для конфігурацій, що містять різні алотропи вуглецю одночасно; тому поодинокі спроби моделювати контакт графену та карбіну суперечили першопринципним DFT-розрахункам [18]. В останні роки досягнуто великий прогрес у розробці міжатомових потенціалів і віднайдено нові методи побудови їх, що уможлиблює одержувати точність, порівнянну з теорією функціоналу густини (DFT) [19, 20].

Дану роботу спрямовано на одержання ключових закономірностей залежності міцності КГН від температури, швидкості деформації та довжини карбінового ланцюга методом молекулярної динаміки з використанням новітнього «Machine Learning» ACE-потенціалу [20].

2. ОБ'ЄКТ ДОСЛІДЖЕННЯ Й ОБЧИСЛЮВАЛЬНИЙ МЕТОД

Для моделювання контактного взаємодіяння об'єкта дослідження було обрано карбін-графеновий нанoelement — два листи графену, з'єднані карбіновим ланцюжком (листи графену розташовано в одній площині з орієнтацією типу «зігзаг», а карбіновий ланцюжок паралельний відповідному напрямку в графені).

Для проведення розрахунків було використано метод молекулярної динаміки та програмний пакет LAMMPS [21]. У якості міжатомового потенціалу було обрано потенціал МД-АСЕ-типу [19, 22], що перевершує доступні класичні й інші машинно-навчальні потенціали. АСЕ параметеризовано на основі вичерпного набору важливих вуглецевих структур у розширеному діапазоні об'ємів та енергій, розрахованих з використанням DFT. Цей потенціал був обраний завдяки його високій точності відтворення структурних і механічних властивостей як кристалічних, так і аморфних вуглецевих фаз [20].

На рисунку 1, б видно, що обраний потенціал коректно відо-

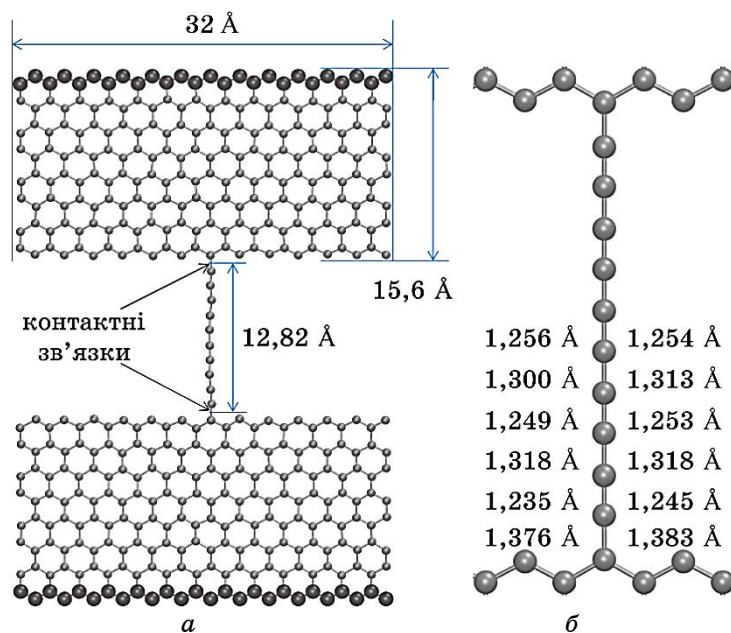


Рис. 1. КГН; *a* — геометричні розміри зразка (великими кулями позначено атоми, що виконують роль захватів); *б* — міжатомові віддалі в карбіновому ланцюжку з 10 атомів (ліворуч ланцюжка — МД-дані з використанням [20], праворуч — дані з [23]).¹

бражає структуру поліїну (чергування довгих і коротких зв'язків та їхні довжини), що було підтверджено порівнянням з розрахунками методом теорії функціоналу густини (DFT) [23].

Моделювання проводилося на листах графену розміром $15,6 \times 32,0$ Å з періодичними крайовими умовами у напрямку, перпендикулярному до напрямку розтягу. Загальна кількість атомів у системі становила 426 атомів (рис. 1, *a*). Інтегрування рівнянь руху проводилося з часовим кроком у $1 \cdot 10^{-15}$ с. Для контролю температури використовувався термостат Носе–Гувера [24] з параметром демпфування $T_{damp} = 0,20$, що відповідає часовій константі релаксації у 200 кроків моделювання ($2 \cdot 10^{-13}$ с).

Розтягування через деформацію розрахункової комірки проводилось із постійною швидкістю. Крайні атоми виконували роль захватів і були зафіксовані. Такий підхід уможливлює забезпечити квазістатичний режим деформації, за якого система встигає релаксувати після кожного мікроскопічного приросту деформації.

Значення координат, швидкостей і віріальних напружень записували після кожних 10 кроків. Силу, прикладену до ланцюга,

обчислювали через суму віріальних напружень атомів [25]:

$$\sigma_{ch}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2V_{ch}} \sum_i^{i \in ch} \xi_i^{\alpha\beta}, \quad (1)$$

де $\alpha, \beta = \overline{x, y, z}$ — індекси компонент тензора, $\sigma_{ch}^{\alpha\beta}$ — напруження в ланцюжку, $\xi_{ch}^{\alpha\beta}$ — віріальне напруження на i -му атомі; сумування виконується по атомах всередині ланцюжка.

$$\begin{aligned} \xi_i^{\alpha\beta} = & -2m_i v_\alpha v_\beta + \sum_{i \neq j}^N r_{ij}^\alpha f_{ij}^\beta + \\ & + \frac{1}{3} \sum_{j, k \neq i}^N (r_{ij}^\alpha f_{ijk}^\beta + r_{ij}^\alpha f_{ikj}^\beta) + \frac{1}{4} \sum_{j, k, l}^N (r_{ij}^\alpha f_{ijkl}^\beta + r_{ik}^\alpha f_{ijkl}^\beta + r_{il}^\alpha f_{ijk}^\beta), \end{aligned} \quad (2)$$

де r_{ij}^α — α -компонента відстані між атомами i та j , f_{ij}^β — компонента сили парної взаємодії між атомами i та j , f_{ijk}^β — компонента тричастинкової взаємодії між атомами i, j, k ; f_{ijkl}^β відповідає чотирочастинковій взаємодії між атомами i, j, k, l .

Оскільки карбіновий ланцюжок є одновимірним об'єктом, то природньо визначати його міцність у одиницях сили, вважаючи, що

$$V_{ch} = S_{ch} L_{ch}, \quad (3)$$

де S_{ch} і L_{ch} — це площа перерізу та довжина карбінового ланцюга відповідно.

Вважаючи, що площа перерізу є незмінною вздовж всього ланцюжка, та визначаючи його довжину L_{ch} як суму довжин усіх міжатомових віддалей всередині ланцюжка плюс половини довжин двох контактних зв'язків (рис. 1, а), з формули (1) одержуємо:

$$F = \frac{1}{2L_{ch}} \sum_i^{i \in ch} \xi_i^{yy}, \quad (4)$$

де $F = \sigma^{yy}/S_{ch}$ — сила, яку прикладено до карбінового ланцюжка вздовж вісі Oy , бо саме вздовж неї було його зорієнтовано; сумування провадиться по атомах ланцюжка.

Проблема моделювання впливу температури полягає в тому, що за температур, які відрізняються від нульової, сила, одержана з формули (4), враховує внесок усіх локальних флюктуацій, що істотно «зашумлюють» значення миттєвої сили та її критичного значення, відносно середньої величини (рис. 2). Для нівелювання цього ефекту ми використовували метод «експоненційного ковзного середнього» (ЕМА). Вибір величини параметра ЕМА є

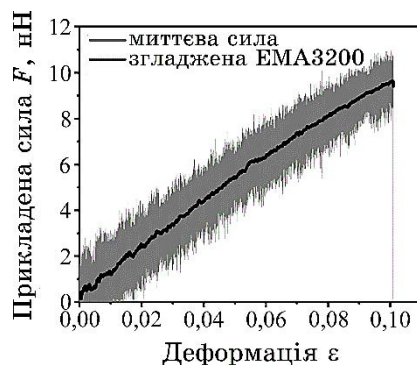


Рис. 2. Залежність прикладеної сили від деформації КГН з ланцюжком із 10 атомів за температури у 600 К зі швидкістю у 0,01 м/с.²

ТАБЛИЦЯ. Параметри розтягування для карбінових ланцюжків різної довжини.³

Кількість атомів	Довжина ланцюжка L_0 , Å	Швидкість розтягування v , м/с	Швидкість деформування $\dot{\epsilon}$, с ⁻¹ .	Параметр усереднення ЕМА
6	7,73	0,006	$7,8 \cdot 10^6$	3200
		0,06	$7,8 \cdot 10^7$	2000
		0,6	$7,8 \cdot 10^8$	200
10	12,82	0,01	$7,8 \cdot 10^6$	3200
		0,1	$7,8 \cdot 10^7$	2000
		1,0	$7,8 \cdot 10^8$	200
14	17,95	0,014	$7,8 \cdot 10^6$	3200
		0,14	$7,8 \cdot 10^7$	2000
		1,4	$7,8 \cdot 10^8$	200
18	23,06	0,018	$7,8 \cdot 10^6$	3200
		0,18	$7,8 \cdot 10^7$	2000
		1,8	$7,8 \cdot 10^8$	200

певним компромісом: більш високе значення дає більш гладку криву й ефективніше «бореться» з шумом, але водночас сильніше занижує середнє значення відносно ефективного значення в точці. Для швидкості розтягування у 1 м/с використовувалося значення параметра ЕМА = 200 та його збільшували пропорційно зменшенню швидкості, тобто для 0,1 м/с ЕМА = 2000. З подальшим зменшенням швидкості граничним значенням було 3200; подальше збільшення не дає ефекту (табл.).

Порівняння результатів моделювання з великою графеновою

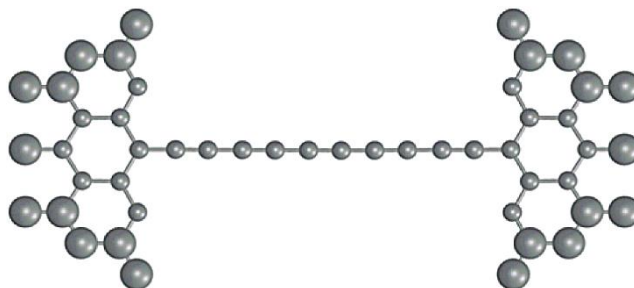


Рис. 3. Зразок зі зменшеною приконтактною зоною (великими кулями позначено атоми-захвати).⁴

областю (рис. 1) і малою (рис. 3) обґрунтувало можливість використання зразків зі зменшеною кількістю атомів. Таким чином, зразок містив 48 атомів замість 426, що дало змогу значно пришвидшити розрахунки та набрати статистику для більш точного розрахунку середніх величин. Для кожної температури виконано понад 50 симуляцій зі змінним початковим розподілом швидкостей атомів.

Було промодельовано карбінові ланцюжки різної довжини із 6, 10, 14 або 18 атомами. Парна кількість атомів забезпечує узгодженість чергування довгих і коротких зв'язків (рис. 1, б) уздовж усього ланцюга, враховуючи, що контактні зв'язки мають бути «довгими». Це можна інтерпретувати так, що більші віддалі відповідають одинарним валентним зв'язкам, а коротші — потрійним. Для ланцюжків з 6, 14, 18 атомів швидкість розтягування масштабували так, щоб зберігалася швидкість деформації (табл.).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У логаритмічній шкалі залежність міцності від швидкості деформації для кожної температури є лінійною (рис. 4), тобто сама залежність є експоненційною, що свідчить про те, що розрив контактного зв'язку в карбін-графеновому нанoelementі є термоактивним процесом [26].

На графіках видно, що з пониженням температури вплив швидкості розтягування на міцність зменшується, що вказує на домінування *атермічної компоненти* механізму руйнування за низьких температур. Це зумовлено тим, що швидкість деформації контролює час, який «виділяється» на очікування критичної флюктуації, необхідної для розриву атомового зв'язку. З пониженням температури зменшується ймовірність появи такої критичної флюктуації і, відповідно, вплив температури на величину

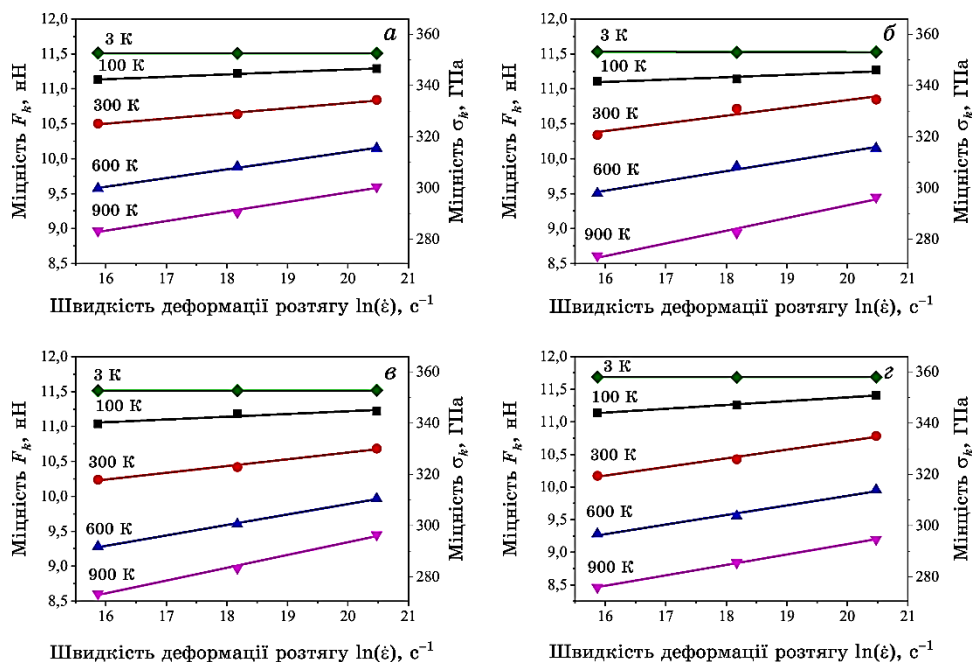


Рис. 4. Вплив температури на міцність контактного зв'язку в КГН для карбінових ланцюгів з різною кількістю атомів: *a* — 6 атомів, *б* — 10 атомів, *в* — 14 атомів, *г* — 18 атомів.⁵

зусилля, необхідного для розриву зв'язку. Таким чином, за низьких температур міцність структури наближається до свого граничного значення, яке визначається виключно характеристиками міжатомових зв'язків, а не термічно активованим подоланням енергетичного бар'єру.

Залежності від температури, представлені на рис. 5, є близькими до лінійних, що відповідає результатам [18]. Максимальне зменшення міцності зі зростанням температури до 900 К за мінімальної швидкості деформації у $7,8 \cdot 10^6$ с⁻¹ не перевищує 20%. За порядком величини це є близьким до даних для графену (27%) [27], проте набагато менше, ніж для металевих нанодротів (50%) [28]. Це можна пояснити, насамперед, високою цупкістю міжатомових зв'язків у карбіновому ланцюжку.

Така залежність пов'язана з тим, що з підвищенням температури збільшується ймовірність критичної флюктуації, необхідної для розриву зв'язку за прикладеної сили, яка менша за міцність зв'язку.

Із збільшенням довжини ланцюга чутливість міцності до температури зростає, але цей вплив є незначним: різниця між ланцюгами з 6 та 18 атомами за 900 К становить близько 5%. Однак

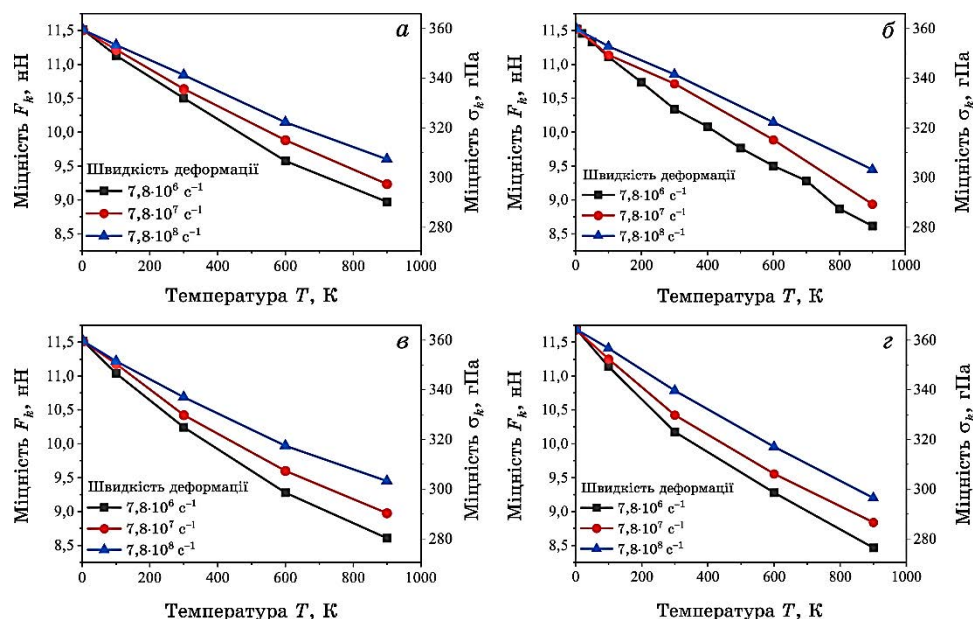


Рис. 5. Вплив швидкості деформації на міцність контактного зв'язку в КГН для карбінових ланцюгів з різною кількістю атомів: *a* — 6 атомів, *b* — 10 атомів, *c* — 14 атомів, *d* — 18 атомів.⁶

це значення істотно менше, ніж 16%, одержаних авторами в [18] між ланцюгами з $n = 6$ і $n = 12$. Це можна пояснити різницею у міжатомових потенціалах: як зазначають самі автори [18], їхні результати відрізняються від даних DFT-розрахунків, тоді як у нашій роботі використано потенціал ACE, який забезпечує найкращу відповідність даним DFT. Цей результат також відрізняється від [17], де міцність зменшується з довжиною обернено пропорційно кількості атомів. Але істотна відмінність нашого об'єкту в тому, що це — не ізольований карбінний ланцюжок, а КГН, гранична міцність якого визначається міцністю контактного зв'язку. Тобто розрив інших зв'язків не відбувається; то ж вплив довжини ланцюга є мінімальним, а відмінності, які спостерігаються для високих температур, ймовірно, пов'язані з різницею у спектрах коливань ланцюжків різної довжини, що, в свою чергу, змінює амплітуду та час очікування флюктуацій.

Фізична сутність впливу температури та швидкості деформації на міцність КГН полягає в тому, що температура «задає» величину та ймовірність флюктуації міжатомової віддалі, а швидкість деформації «обмежує» час очікування величини критичної флюктуації, необхідної для розриву зв'язку.

Для кількісної аналізи впливу температури та швидкості дефор-

мації на міцність нанооб'єктів використовують модель Журкова [26] і принцип Бейлі. Модель Журкова застосовується для прогнозування впливу температури та величини прикладеного напруження на час очікування розриву зв'язку (формула (5)), а принцип Бейлі враховує зростання величини напруження в процесі деформування зв'язку (формула (6)):

$$\tau = \frac{\tau_0}{n_s} \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{k_B T}\right), \quad (5)$$

де τ — час до руйнування матеріалу, U_0 — енергія зв'язку, γ — активаційний об'єм, k_B — Больцманова стала, σ — міцність, τ_0 — період коливань атома, n_s — кількість місць, доступних для перехідного стану; у нашому випадку $n_s = 2$, бо КГН має 2 контактних зв'язки, у яких може відбутися руйнування;

$$\int_0^{t_r} \frac{dt}{\tau(T, \sigma(t))} = 1. \quad (6)$$

У лінійному наближенні залежність міцності від часу за постійної швидкості деформації описується виразом:

$$\sigma(t) = K\dot{\epsilon}t, \quad (7)$$

де K — модуль пружності, $\dot{\epsilon}$ — швидкість деформації.

Підставивши (5) і (7) у (6), одержуємо:

$$\sigma(\dot{\epsilon}) = \frac{U_0}{\gamma} + \frac{k_B T}{\gamma} \ln\left(\frac{\gamma K \tau_0}{n_s k_B T}\right) + \frac{k_B T}{\gamma} \ln(\dot{\epsilon}). \quad (8)$$

«Січний» модуль K розраховується як

$$K = \frac{k l_0}{S}, \quad (9)$$

де k — цупкість контактної зв'язки (рис. 6), l_0 — початкова довжина контактної зв'язки (1,38 Å), S — площа поперечного перерізу атомарного ланцюга. Цупкість k визначалась як тангенс кута нахилу січної на графіку деформації контактної зв'язки (рис. 6) і становила 32,9 нН/Å.

Площа поперечного перерізу S розраховувалася за формулою

$$S = \pi d^2/4, \quad (10)$$

де $d \approx 2\text{Å}$ — діаметр моноатомового ланцюга з [29].

Звідси модуль пружності — $K \approx 1,44$ ТПа.



Рис. 6. Діаграма деформації контактної зв'язки з лінійною апроксимацією; цупкість контактної зв'язки визначено як тангенс кута нахилу «січної апроксимації» — $k = 32,9$ нН/Å (модуль пружності, який відповідає цій січній, становить $K = 1,44$ ТПа, згідно з формулою (9)).⁷

Розрахуємо γ з коефіцієнта лінійної апроксимації залежностей на рис. 4:

$$\gamma = \frac{k_B T}{\alpha}, \quad (11)$$

де α — це тангенс кута нахилу апроксимаційної прямої:

$$\alpha = \frac{\sigma}{\ln(\dot{\epsilon})}, \quad (12)$$

Тоді енергія зв'язку —

$$U_0 = \frac{k_B T}{\alpha} \left[\sigma - \alpha \ln \left(\frac{k l_0 \dot{\epsilon} \tau_0}{S n_s \alpha} \right) \right]. \quad (13)$$

З одержаних результатів, що наведені на рис. 8, випливає, що активаційний об'єм та енергія зв'язку зростають з підвищенням температури в 2–3 рази та змінюють свої значення з довжиною ланцюжка. Також одержані значення істотно відрізняються від значень для графенового листа: $\gamma = 8,49$ Å³, $U_0 = 4,94$ еВ [13]. Тим більше, що за визначенням енергія міжатомового зв'язку не залежить від температури. Кількісна інтерпретація цих ефектів потребує розробки спеціального моделювання міцності для КГН.

4. ВИСНОВКИ

У напівлогаритмічних координатах міцність карбін-графенових нанoeлементів (КГН) лінійно зростає із швидкістю деформації. «Чутливість» міцності до зміни швидкості деформації залежить від температури, зростаючи із її підвищенням. Зі збільшенням

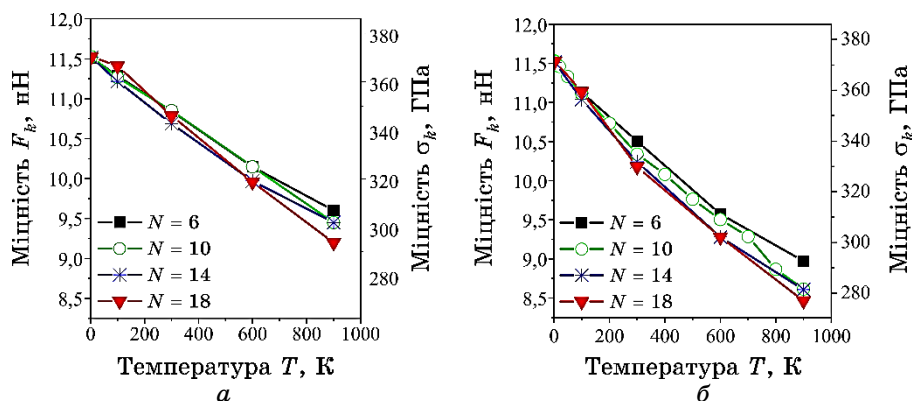


Рис. 7. Вплив кількості N атомів у карбінновому ланцюгу на міцність за швидкості деформації: a — 0.01 м/с, b — 1 м/с.⁸

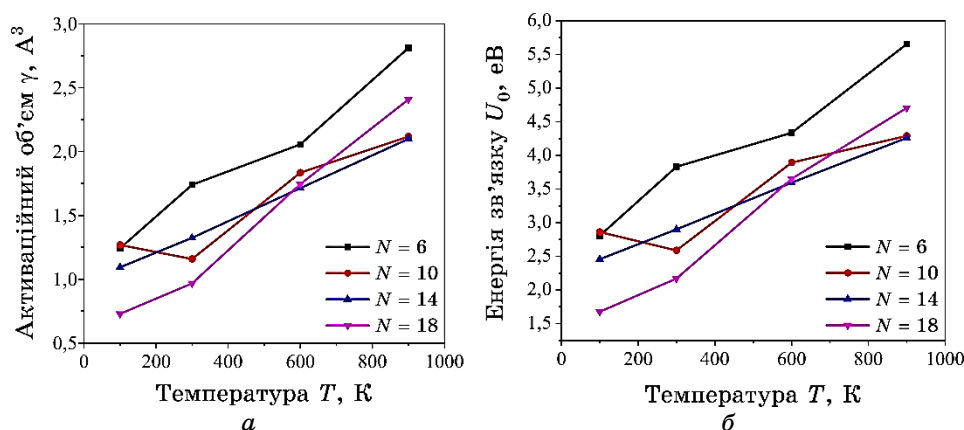


Рис. 8. Графік залежності параметрів моделю Журкова–Бейлі від температури та кількості N атомів у ланцюгу: a — активаційний об'єм, b — енергія зв'язку.⁹

швидкості деформації на 3 порядки міцність збільшується на 1,4% за $T = 100$ К, на 3,1% — за 300 К, на 6,5% — за 900 К.

В інтервалі температур 3 К–900 К спостерігається зменшення міцності КГН, величина чого не перевищує 20%. Це набагато менше величини відповідного ефекту для металевих нанодротів, що спричинено, в першу чергу, високою енергією sr -зв'язків.

Вплив температури та швидкості деформації на міцність карбін-графенових нанoeлементів зумовлений термофлюктуаційною природою міцності цих об'єктів. Її фізична сутність полягає в тому, що температура «задає» величину ймовірності флюктуацій

міжатомової віддалі, а швидкість деформації «контролює» величину часу, що виділяється на очікування критичної флюктуації. Феноменологічні моделі Журкова та Бейлі не дають змогу на кількісному рівні описати ці закономірності.

За температур, які не перевищують 300 К, зміна довжини карбінового ланцюжка в інтервалі значень 8–23 Å практично не впливає на міцність КГН і її «чутливість» щодо температури та швидкості деформації. Це зумовлено тим, що міцність КГН контролюється розривом контактних зв'язків, власні характеристики яких практично не залежать від довжини ланцюжка. Незначний, до 5%, вплив довжини карбінового ланцюжка на міцність за більш високих температур може бути зумовленим зміною амплітудно-частотних характеристик коливання ланцюжка зі зміною його довжини.

Низька чутливість міцності КГН щодо температури та швидкості деформації обґрунтовує ефективність використання їх в якості елементів стрейнтроники.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Ferdaous Ben Romdhane, Jean-Joseph Adjizian, Jean-Christophe Charlier, and Florian Banhart, *Carbon*, **122**: 92 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.039>
2. Syed Ghazi Sarwat, Pascal Gehring, Gerardo Rodriguez Hernandez, Jamie H. Warner, G. Andrew D. Briggs, Jan A. Mol, and Harish Bhaskaran, *Nano Letters*, **17**, Iss. 6: 3688 (2017); doi:10.1021/acs.nanolett.7b00909
3. Ovidiu Cretu, Andrés R. Botello-Mendez, Izabela Janowska, Cuong Pham-Huu, Jean-Christophe Charlier, and Florian Banhart, *Nano Letters*, **13**, Iss. 8: 3487 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl4018918>
4. L. Shen, M. Zeng, S. Yang, C. Zhang, X. Wang, and Y. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, Iss. 33: 11481–1–6 (2010); <https://doi.org/10.1021/ja909531c>
5. A. La Torre, A. Botello-Mendez, W. Baaziz, J.-C. Charlier, and F. Banhart, *Nat. Commun.*, **6**: 6636 (2015); <https://doi.org/10.1038/ncomms7636>
6. Z. Zhang, J. Zhang, G. Kwong, J. Li, Z. Fan, X. Deng, and G. Tang, *Sci. Rep.*, **3**: 2575 (2013); <https://doi.org/10.1038/srep02575>
7. Enlai Gao, Yongzhe Guo, Zhengzhi Wang, O. Nielsen, and Ray H. Baughman, *Matter*, **5**, Iss. 4: 1192 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.01.021>
8. M. Liu, V. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, and B. Yakobson, *ACS Nano*, **7**, Iss. 11: 10075 (2013); <https://doi.org/10.1021/nn404177r>
9. Y. He, H. Xu, G. Ouyang, and G. Yang, *Results in Physics*, **34**: 105311 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105311>
10. T. Chen and Y. Luo, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **486**, Iss. 2: 1875 (2019); <https://doi.org/10.1093/mnras/stz1014>
11. E. Kano, M. Takeguchi, J. Fujita, and A. Hashimoto, *Carbon*, **80**: 382 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.077>
12. Sampathkumar Jeevanandham, Dakshi Kochhar, Omnarayan Agrawal, Sidhartha Pahari, Chirantan Kar, Tamal Goswami, Indra Sulania, and Monali-

- sa Mukherjee, *Nanoscale Advances*, **6**: 2390 (2024); <https://doi.org/10.1039/d4na00076e>
13. H. Zhao and N. R. Aluru, *J. Appl. Phys.*, **108**: 064321 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3488620>
 14. Yin Wang, Xi-Jing Ning, Xheng-Zhe Lin, and Peng Li Jun Zhuang, *Phys. Rev. B*, **76**: 165423 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165423>
 15. Reza Mirzaeifar, Zhao Qin, and Markus J. Buehler, *Nanotechnology*, **25**: 371001 (2014); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/37/371001>
 16. Sergiy Kotrechko, Nataliya Stetsenko, and Eugene Kolyvoshko, *Solid State Phenomena*, **258**: 286 (2017); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.258.286>
 17. Yin Wang, Xi-Jing Ning, Xheng-Zhe Lin, and Peng Li Jun Zhuang, *Phys. Rev. B*, **76**: 165423 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165423>
 18. Xueming Yang, Yanhui Huang, Bingyang Cao, and Albert C. To, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **93**: 124 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.06.006>
 19. R. Drautz, *Phys. Rev. B*, **99**: 014104 (2019); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.014104>
 20. Minaam Qamar, Matous Mrovec, Yury Lysogorskiy, Anton Bochkarev, and Ralf Drautz, *arXiv:2210.09161v4 [cond-mat.mtrl-sci]* 12 Jun 2023; <https://doi.org/10.48550/arXiv.2210.09161>
 21. Aidan P. Thompson, H. Metin Aktulga, Richard Berger, Dan S. Bolintineanu, W. Michael Brown, Paul S. Crozier, Pieter J. In't Veld, Axel Kohlmeyer, Stan G. Moore, Trung Dac Nguyen, Ray Shan, Mark J. Stevens, Julien Tranchida, Christian Trott, and Steven J. Plimpton, *Computer Physics Communications*, **271**: 108171 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
 22. Yury Lysogorskiy, Cas van der Oord, Anton Bochkarev, Sarath Menon, Matteo Rinaldi, Thomas Hammerschmidt, Matous Mrovec, Aidan Thompson, Gábor Csányi, Christoph Ortner, and Ralf Drautz, *npj Comput Mater.*, **7**, Article No. 97 (2021); <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00559-9>
 23. Andrei Timoshevskii, Sergiy Kotrechko, Yuriy Matviychuk, and Eugene Kolyvoshko, *Handbook of Graphene. Ab Initio Design of 2D and 3D Graphene-Based Nanostructure* (Wiley: 2019), Ch. 6; <https://doi.org/10.1002/9781119468455.ch58>
 24. William G. Hoover and Brad Lee Holian, *Physics Letters A*, **211**, Iss. 5: 253 (1996); [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(95\)00973-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(95)00973-6)
 25. Min Zhou, *Proceedings of the Royal Society of London Series A—Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **459**, Iss. 2037: 2347 (2003). <https://doi.org/10.1098/rspa.2003.1127>
 26. S. N. Zhurkov, *Int. J. Fract. Mech.*, **1**: 311 (1965); <https://doi.org/10.1007/BF00962961>
 27. H. Zhao and N. R. Aluru, *Journal of Applied Physics*, **108**: 064321 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3488620>
 28. S. Kotrechko, O. Ovsjannikov, N. Stetsenko, I. Mikhailovskij, T. Mazilova, and M. Starostenkov, *Philosophical Magazine*, **95**, Iss. 6: 473 (2016); <https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1140913>
 29. A. Timoshevskii, S. Kotrechko, and Yu. Matviychuk, *Phys. Rev. B*, **91**: 245434 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.245434>

¹*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
03142 Kyiv, Ukraine*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrs'ka Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

³*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Beresteyskyi Blvd.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. CGN; a —geometric dimensions of the sample (atoms acting as grips are marked with large spheres); δ —interatomic distances in a 10-atoms' carbyne chain (on the left—MD-data using Ref. [20], on the right—data from Ref. [23]).

² Fig. 2. Dependence of applied force on the strain of CGN with a 10-atoms' chain at a temperature of 600 K and a strain rate of 0.01 m/s.

³ TABLE. Stretching parameters for carbyne chains of various lengths.

⁴ Fig. 3. Sample with reduced near-contact zone (atoms acting as grips are marked with large spheres).

⁵ Fig. 4. Effect of temperature on the strength of the contact bond in CGN for carbyne chains with different numbers of atoms: a —6 atoms, δ —10 atoms, ϵ —14 atoms, z —18 atoms.

⁶ Fig. 5. Effect of strain rate on the strength of the contact bond in CGN for carbyne chains with different numbers of atoms: a —6 atoms, δ —10 atoms, ϵ —14 atoms, z —18 atoms.

⁷ Fig. 6. Diagram of deformation of the contact bond with linear approximation; the stiffness of the contact bond is defined as the tangent of the angle of the secant approximation, $k = 32.9 \text{ nN/\AA}$ (the elastic modulus corresponding to this secant is $K = 1.44 \text{ TPa}$, according to formula (10)).

⁸ Fig. 7. Effect of the number of atoms, N , in the carbyne chain on strength at strain rates: a —0.01 m/s, δ —1 m/s.

⁹ Fig. 8. Dependence of Zhurkov–Bailey model parameters on temperature and the number of atoms, N , in the chain: a —activation volume, δ —bond energy.

PACS numbers: 31.15.es, 61.05.cp, 61.48.-c, 68.37.Hk, 68.55.ap, 81.05.ub, 81.05.uj

Investigation of the Mechanism of Interaction Between Carbon Nanomaterial Particles and Nickel Ions

V. V. Tytarenko¹ and V. A. Zabludovsky²

¹*Dnipro University of Technology,
19, Dmytra Yavornytskoho Ave.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine*

²*Ukrainian State University of Science and Technologies,
2, Lazaryana Str.,
UA-49010 Dnipro, Ukraine*

In order to investigate a co-deposition mechanism of metal ions and ultradispersed diamond (UDD) particles or molecule fullerene C₆₀, the authors propose quantum-mechanical models for formation of metal-carbon complex. Adsorption properties of the nickel atoms on surface of UDD particles or C₆₀-fullerene molecule are studied by density functional theory method using the B3LYP hybrid functional. Models of complexes of UDD or C₆₀-fullerene molecule with one, two, and three bound metal ions are proposed and optimized. Calculations of complexes' total energies in the condensed state are carried out using the Gaussian 16 program package. Obtained results for the binding energy of adsorbed nickel ions with nanodiamond particle or C₆₀-fullerene molecule prove that adsorption of nickel ions on a surface of UDD particle or C₆₀-fullerene molecule from the aqueous solution of electrolytes is possible with formation of stable metal-carbon-complexes' nanomaterial. As assumed, the formed metal-carbon complexes, because of the adsorption of metal atoms on the surface of UDD particle or C₆₀-fullerene molecule, gain a charge in the electrolyte solution and move towards the cathode under the action of an electric field created by the potential difference between the anode and the cathode. Phase composition analyses for metal coatings, the results of SEM studies of the surface, and metallography of end sections of electrolytic nickel coatings confirm the assumption about the mechanism of co-deposition of metal ions and UDD or C₆₀-fullerene molecule on the cathode. The presence of carbon-containing material in the composite nickel coating is recorded as dark inclusions.

Для дослідження механізму спільного осадження йонів металів і частинок ультрадисперсних діамантів (УДД) або молекул фуллерену C₆₀ автори запропонували квантово-механічні моделі утворення метал-

вуглецевого комплексу. Адсорбційні властивості атомів Ni на поверхні частинок УДД або молекули фуллерену C_{60} досліджуються методом теорії функціоналу густини з використанням гібридного функціоналу B3LYP. Запропоновано й оптимізовано моделі комплексів УДД або молекули фуллерену C_{60} з одним, двома та трьома зв'язаними йонами металу. Розрахунки повних енергій комплексів у конденсованому стані проведено за допомогою програмного пакету Gaussian 16. Одержані результати щодо енергії зв'язку адсорбованих йонів Ni з частинкою нанодіаманту або молекулою фуллерену C_{60} довели, що адсорбція йонів Ni на поверхні частинок УДД або молекули фуллерену C_{60} з водного розчину електролітів можлива з утворенням стабільного наноматеріалу з метал-вуглецевих комплексів. Можна припустити, що утворені метал-вуглецеві комплекси в результаті адсорбції атомів металу на поверхні частинки УДД або молекули фуллерену C_{60} набувають заряду в розчині електроліту та рухаються до катода під дією електричного поля, створеного різницею потенціалів між анодом та катодом. Аналізи фазового складу металевих покриттів, результати СЕМ-досліджень поверхні та металографія торцевих ділянок електролітичних ніклевих покриттів підтверджують припущення про механізм спільного осадження йонів металу й УДД або молекули фуллерену C_{60} на катоді. Присутність карбонвмісного матеріалу в композитному ніклевому покритті фіксується у вигляді темних включень.

Key words: electrodeposition, carbon nanomaterial, metal–carbon complex, quantum-mechanical model, binding energy.

Ключові слова: електроосадження, вуглецевий наноматеріал, металокарбонівий комплекс, квантово-механічний модель, енергія зв'язку.

(Received 21 February, 2025)

1. INTRODUCTION

Creation of composite electrolytic coatings (CEP) is one of the topical directions of solid-state physics. The principle of preparation of CEP is based on the fact that dispersed phase particles are coprecipitated together with metals from aqueous electrolyte solutions. Being included into coatings, the particles significantly improve their operational properties (hardness, wear resistance, corrosion resistance) and give them new qualities (antifriction, magnetic, catalytic) [1–6]. Due to their excellent mechanical properties, including high strength, high ductility and low density, nanocarbons such as graphene, fullerene, carbon nanotubes, and ultradispersed diamonds (UDD) have become potential strengthening elements in metal-matrix composites. This ensured that metal-matrix composites are widely used in various industries, and the development of new types of composite coatings and the search for ways to control their properties is an important scientific and applied task.

The efficiency of the use of CEP is largely determined by the nature of the dispersed phase. Of particular interest as modifiers of composite electroplating coatings are UDD particles, which belong to the class of superhard materials [7–11]. In addition, a promising dispersed material for composite coatings is C_{60} -fullerene, which has a whole complex of unique chemical properties [12–14].

The unique physical and chemical properties of electrodeposited metal films depend largely on the concentration of carbon nanomaterial particles (CNPs) in the metal matrix. Therefore, the control and management of the content of CNPs in composite metal films has recently received special attention. The solution to such a problem is impossible without studying the mechanism of structure formation of carbon-containing composite metal coatings.

In recent years, a large amount of research has been focused on the technology of obtaining and the mechanical properties of metal-based composites reinforced with graphite and/or carbon nanotubes (CNTs) [15–18]. Due to the complex composite structures and interfacial microstructures, there are great difficulties in determining the structure–property relationships at the microlevel using experimental approaches. At the same time, nanocarbon/metal interfaces are also important for the mechanical performance of nanocarbon-reinforced composites. Dislocations can be inhibited at grain boundaries or interfaces, and external loads can be transferred near the interfaces from metal to nanocarbon, leading to strengthening effects of the metal matrix [19].

Atomic-scale modelling, including first principles, is suitable for investigating the structure–property relationships of nanocarbon-reinforced metal-matrix composites at the microscale. In recent years, the development of methods of quantum mechanics, quantum chemistry, computational techniques and appropriate software makes it possible to calculate the binding energy in metal clusters, thus, increasing the number of research works on atomic-scale modelling of composite carbon-containing materials. Thus, the works [20–24] consider the structural models of nanocarbon–metal interfaces constructed by stacking graphite (Gr) or CNTs in a metal matrix. To evaluate the interfacial bonding of Gr–metal and CNT–metal interfaces, bonding energies have been calculated using the density functional theory (DFT) method. As shown, the value of the binding energy of Ni atoms adsorbed on the Gr surface varies from 0.037 eV [23] to 0.133 eV [24]. However, these calculations were carried out for adsorption of atoms in vacuum. To describe the mechanism of co-precipitation in aqueous electrolyte solution of metal ions and CNPs on the cathode, it is necessary to consider structural models consisting of CNPs and positively charged metal ions.

In order to establish the mechanism of transfer of CNPs in the

volume of electrolytic bath and the process of co-precipitation of metal ions with UDD particles or fullerenes on the cathode, this work proposes a mathematical model of metal-carbon complex formation based on the results of calculation of binding energy.

2. MATERIALS AND METHODS

Electrodeposition of composite coatings was carried out from sulphate nickel-plating electrolyte of the following composition: 300 g/l of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 g/l of H_3BO_3 , 50 g/l of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, at pH of 5. The concentration of UDD or C_{60} -fullerene in the aqueous electrolyte solution was of 2 g/l. Electrodeposition was carried using a direct current at a density of 1 A/dm^2 .

The polarization dependences were recorded in the potentiodynamic mode on a P-5827M potentiostat at a potential sweep rate of 10 mV/s. The measurements were carried out in a three-electrode electrolytic cell. A copper plate was used as the working electrode (cathode). The reference electrode was a silver-chloride electrode, and the auxiliary electrode was a platinum electrode.

X-ray microanalysis was performed using a JSM-64901LV scanning electron microscope (Japan). X-ray phase analysis of the films was conducted on a DRON-2.0 diffractometer using scintillation detection of x-rays. Shooting to determine the phase composition of nickel films was carried out in monochromatic Cu and $\text{CoK}\alpha$ radiation.

The end sections for metallographic studies were mechanically polished using optical microscope MIM-8. To reveal the cross-sectional structure, the coatings were etched in 50% nitric-acid solution for 10–15 s.

In order to establish the possibility of Ni^{2+} -ions' adsorption on the surface of UDD or fullerene in an aqueous electrolyte solution and the formation of stable positively charged complexes, this work considers a model problem, which investigates the interaction of Ni ions with the crystal-lattice cell of diamond, corresponding to the point symmetry group $m\bar{3}m$ ($4/m - 3 2/m$), and a C_{60} -fullerene molecule.

Some model approximations have been considered in order to calculate the binding energy of metal ions with CNPs.

1. Adsorption occurs in electrolyte solutions, in particular, in aqueous solutions, which requires the choice of a solvent model. Polarizable continuum model (PCM) [25] has been used as a solvation model.

2. Complexes obtained by an adsorption of metal ions on the surface of the CNPs must have a charge of an original metal ion due to the law of charge conservation.

3. Adsorption of metal ions on a surface of CNPs occurs alternately. Each subsequent metal ion is adsorbed on a CNP, which already has a charge obtained by the previous adsorption.

Calculations of the binding energy of adsorbed nickel ions with the lattice cell of diamond and C₆₀ fullerene were carried out using the DFT, which has recently firmly taken the place of one of the most popular methods for calculating the electronic structure of atoms, molecules, clusters, solids, *etc.* [26, 27]. The growing popularity of DFT is due, first of all, to the combination of a sufficiently high accuracy of the obtained results, competing, in some cases, with the accuracy of *ab initio* methods of electron-correlations' record, and to rather moderate requirements for computational resources, allowing to carry out calculations of the systems consisting of hundreds of atoms and being of interest for modern nanotechnology [28]. In addition, the DFT method has been used to investigate the adsorption characteristics of transition metals [29–31].

The choice of the basis set has been based on the fact that the calculation of energy quantities had been performed for metal, for which the interaction of valence electrons plays the most important role. In order to describe such interactions, valence-split basis set have been used. Basis set extended 6-31-G(*d*), which contains *d*-type atomic orbitals for taking into account polarization of metals' electron density, have been used to describe the interactions in many-electron systems. Calculations of complexes' total energies and their structures in the condensed state have been carried out using the Gaussian 16 program package [32]. The temperature and the pressure have been chosen as 295 K and 105 Pa, respectively. The most suitable for calculations of structural and thermochemical characteristics of metal complexes is the three-parameter B3LYP hybrid functional [33–35]. It should be taken into account that, in the problem posed in this work, not absolute values of energies are used, but their difference values.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of cathodic polarization curves (Fig. 1) showed that the presence of dispersed particles in the aqueous electrolyte solution leads to a shift of the cathode potential to the electronegative region that indicates an increase in the charge-transfer resistance. It can be assumed that the CNPs move towards the cathode surface due to adsorption of metal cations on their surface. Based on the solution of the Nernst–Planck equation, the results of the study of the elemental composition of coatings and the estimation of the concentration of dispersed phase in the coating, we proposed in Ref. [36] a mathematical model that describes the kinetics of the cathodic process of joint electrolytic deposition of metal ions and UDD particles. Analysis of the results of calculations [36] showed that the main factor affecting the transport of CNPs in the aqueous electrolyte solution is the potential gradient, and the

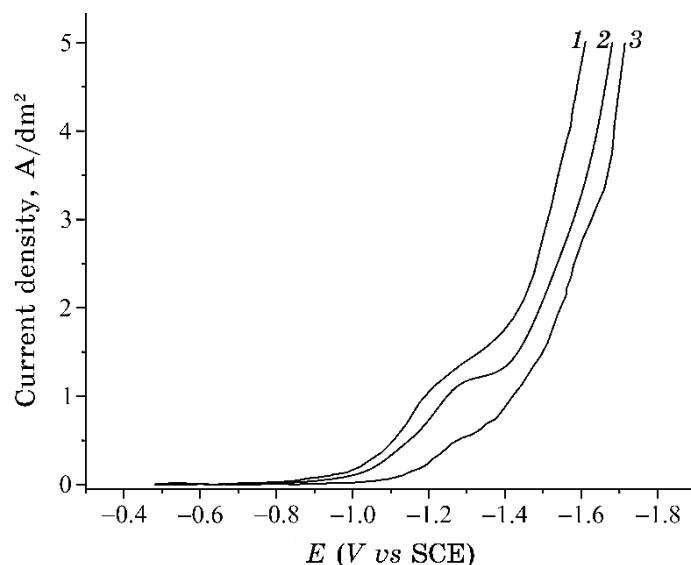


Fig. 1. Cathodic polarization– E curves obtained for hydrosulphate-nickel plating electrolyte: (1) without CNPs, (2) with presence of C_{60} fullerene, and (3) with presence of UDD.

contribution of the concentration gradient to the particle-flux density is insignificant.

Consequently, the transport of CNPs occurs mainly under the action of electric field rather than by diffusion mechanism. It can be assumed that the formed $CNP-Me^{2+}$ complexes, as a result of adsorption of metal atoms on the surface of the CNP, acquire a charge in the electrolyte solution and move to the cathode under the action of the electric field created by the potential difference between the anode and the cathode.

To investigate the adsorption properties of nickel atoms on the surface of CNPs, we used the density functional theory method. In the considered model problem, the binding energy (ΔW) of an adsorbed metal ion with a diamond cell (Fig. 2) or with a C_{60} -fullerene molecule (Fig. 3) was determined as the difference between the total energy of the metal ion–CNP compound ($W_{C+Me^{2+}}$) and the sum of the energies of its constituent parts (W_C , $W_{Me^{2+}}$):

$$\Delta W = |W_{C+Me^{2+}} - (W_C + W_{Me^{2+}})|, \quad (1)$$

where W_C is the CNP energy, $W_{Me^{2+}}$ is the metal-ion energy.

In the case of alternate adsorption of metal ions, the binding en-

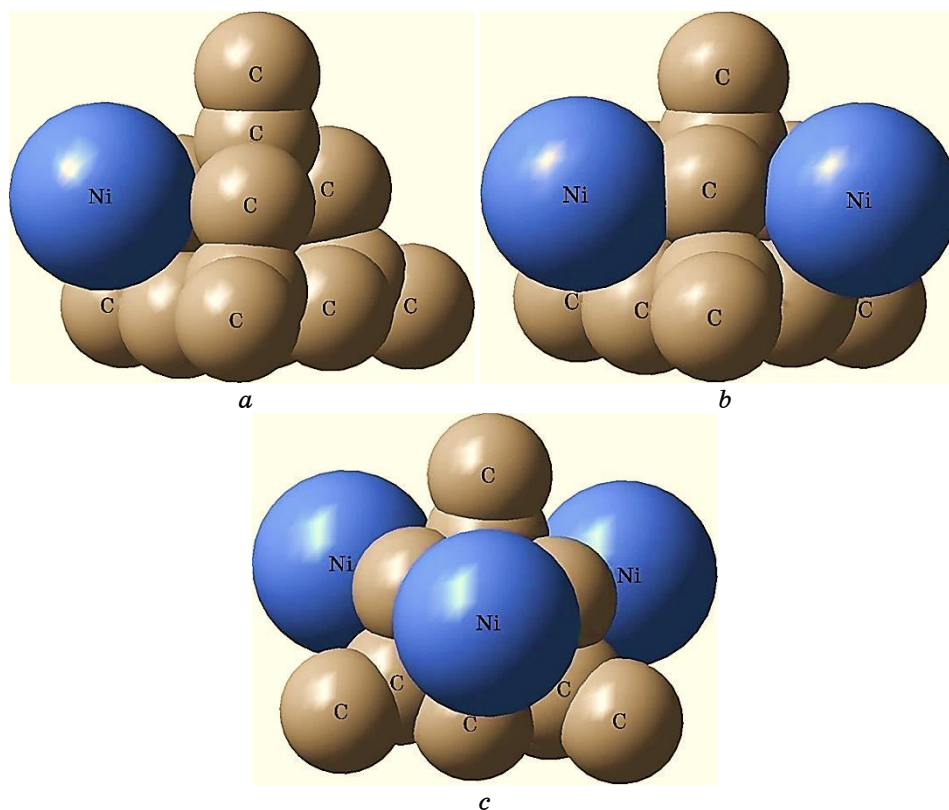


Fig. 2. Location of adsorbed nickel ions on the surface of the diamond cell: (a) diamond cell- Ni^{2+} compound, (b) diamond cell- 2Ni^{2+} compound, and (c) diamond cell- 3Ni^{2+} compound.

ergy to the CNP was calculated as the difference between the total energy of the CNP compound with one ($W_{\text{C}+\text{Me}^{2+}}$), two ($W_{\text{C}+2\text{Me}^{2+}}$) or three ($W_{\text{C}+3\text{Me}^{2+}}$) adsorbed metal ions and the energies of its constituent parts, respectively:

the energy of the CNP (W_{C}) and the energy of 1 metal ion ($W_{\text{Me}^{2+}}$),

$$\Delta W_1 = W_{\text{C}+\text{Me}^{2+}} - (W_{\text{C}} + W_{\text{Me}^{2+}}); \quad (2)$$

the energy of the CNP with 1 adsorbed metal ion ($W_{\text{C}+3\text{Me}^{2+}}$) and the energy of 1 metal ion ($W_{\text{Me}^{2+}}$),

$$\Delta W_2 = W_{\text{C}+2\text{Me}^{2+}} - (W_{\text{C}+\text{Me}^{2+}} + W_{\text{Me}^{2+}}); \quad (3)$$

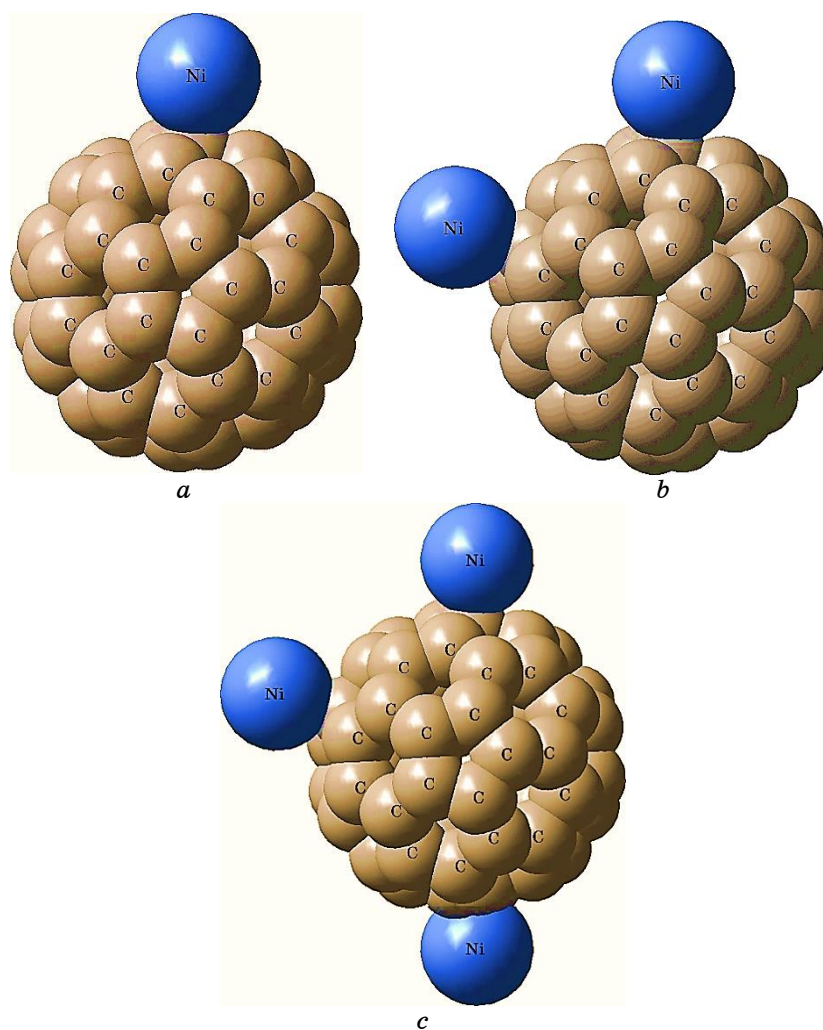


Fig. 3. Location of adsorbed nickel ions on the surface of the C_{60} fullerene: (a) C_{60} -fullerene- Ni^{2+} compound; (b) C_{60} -fullerene- $2Ni^{2+}$ compound, and (c) C_{60} -fullerene- $3Ni^{2+}$ compound.

the energy of the CNP with 2 adsorbed metal ions ($W_{C+2Me^{2+}}$) and the energy of 1 metal ion ($W_{Me^{2+}}$),

$$\Delta W_3 = W_{C+3Me^{2+}} - (W_{C+2Me^{2+}} + W_{Me^{2+}}). \quad (4)$$

UDD-Ni and C_{60} -Ni complexes were visualized using GaussView6 program package. For a clear representation of the model of the

TABLE. Binding energies of UDD–Ni and C₆₀–Ni complexes depending on the number of nickel ions adsorbed.

ΔW , eV	CNP	Number of Ni ions adsorbed (ion charge)		
		1 (+2e)	2 (+4e)	3 (+6e)
	C ₆₀ fullerene	1.907	1.582	0.240
	UDD	0.200	0.126	–0.114

CNP–nickel ion compound, covalent radii were chosen in Fig. 2 and Fig. 3. The interatomic distances in the diamond cell and C₆₀ fullerene correspond to the experimental ones.

Since the surface of CNPs is large enough to host more than one metal ion, we have taken into consideration models, when one nanoparticle binds up to three metal ions.

According to 2nd approximation from computational details in Sec. 2, with addition of each new metal ion, the charge of the system should increase on $2e$ (e is the elementary electric charge). Models of complexes with 1 (Fig. 2, *a* and 3, *a*), 2 (Fig. 2, *b* and 3, *b*), or 3 (Fig. 2, *c* and 3, *c*) bound metal ions, which have charges of $+2e$, $+4e$, and $+6e$, respectively, have been proposed and optimized. The results of calculation of binding energy (ΔW [eV]) of adsorbed nickel ions with CNPs are given in Table.

From the calculation results shown in Table, it can be seen that, with the sequential addition of several metal ions, the binding energy with the CNP decreases. One and two nickel ions are firmly bound to the CNP, since their binding energy is much higher than the thermal-motion energy of 0.025 eV. A charge of $+6e$ or more is not retained on the UDD particle.

Comparisons of the obtained values of the binding energy of the CNP–metal ion compound with the energy of thermal motion show that, in the aqueous electrolyte solution, adsorption of Ni²⁺ ions on the surface of CNP with the formation of stable CNP–Ni²⁺ complexes is possible. Consequently, the transfer of CNPs from the volume of aqueous electrolyte solution to the cathode surface is possible due to the acquisition of a positive charge by the CNP–Ni²⁺ complex.

To establish the presence of CNPs in the metal film, x-ray phase analysis of composite electrolytic coatings was carried out.

XRD patterns of composite metal–CNP films based on nickel is illustrated in Fig. 4, *a* and Fig. 5, *a*.

For comparison diffraction pattern of the one of pure nickel, the C₆₀ fullerene and the UDD powder without impurities are illustrated on Fig. 4, *b*, *c* and Fig. 5, *b*, respectively. XRD patterns of Ni–C₆₀ composite film, Ni–UDD composite film, and pure nickel have five characteristic peaks 2.03Ni, 1.26Ni, 1.24Ni, 1.06Ni, and 1.01Ni,

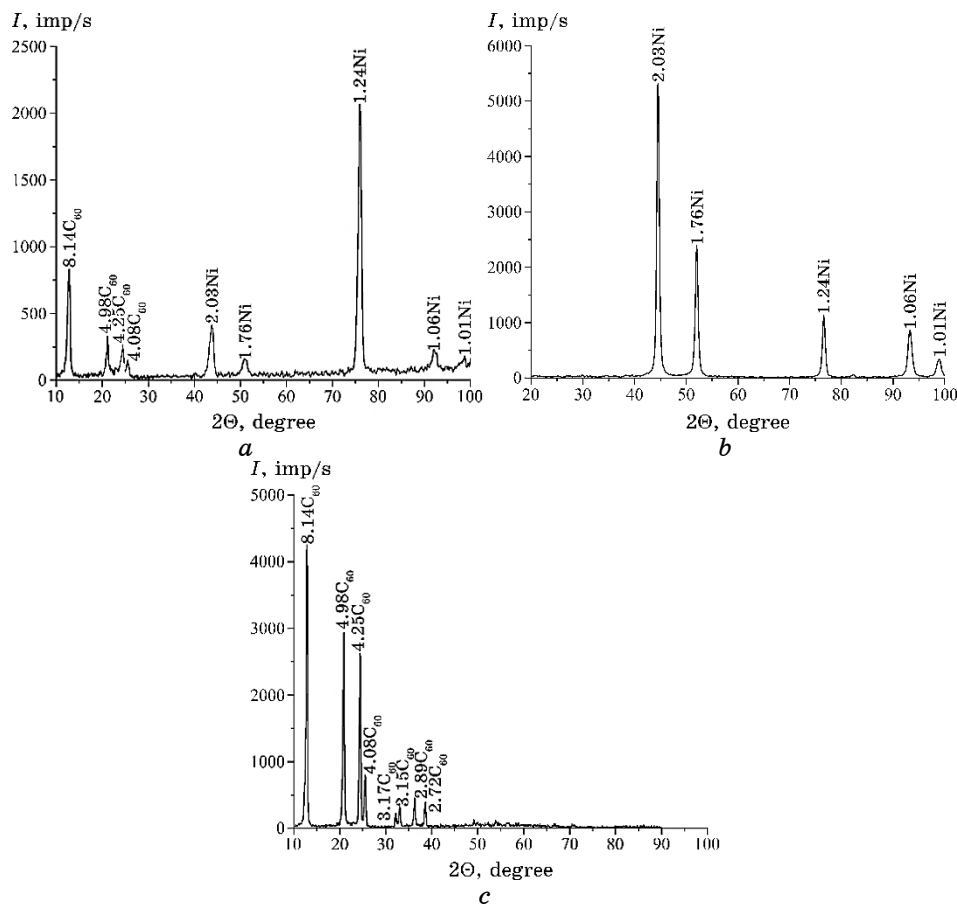


Fig. 4. XRD patterns of Ni-C₆₀ composite film (a), nickel (b), C₆₀ fullerene (c).

which are corresponding to Miller indices (111), (200), (220), (311), (222), respectively. However, intensities of these peaks are varying significantly. In case of pure nickel (Fig. 4, b), intensity distribution is close to reference one. Maxima intensity corresponds to (111) reflection that follows Bravais rule. Meanwhile, XRD patterns of Ni-C₆₀ (Fig. 4, a) and Ni-UDD (Fig. 5, a) composite films have the highest intensity peak corresponding to (220) reflection.

Presumably, CNPs are blocking the active surface of the film preventing the further growth and giving the way for new centres of nucleation to appear. Faces, which are parallel to internal planes with the minimal speed of growth (111), are the most prominent in case of equilibrium crystallization, while, during a nucleation process, the most common directions are the ones with high indices. That explains redistribution of XRD-peaks' intensities.

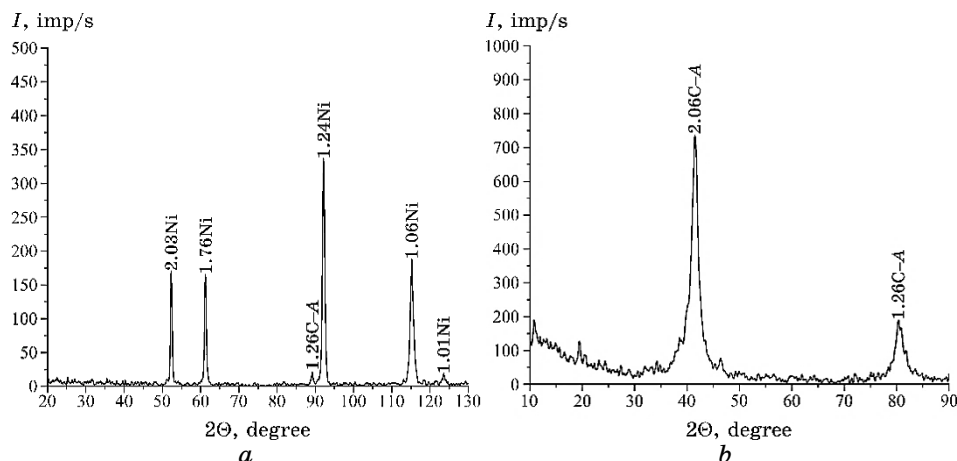


Fig. 5. XRD pattern for Ni-UDD composite film (a) and UDD (b).

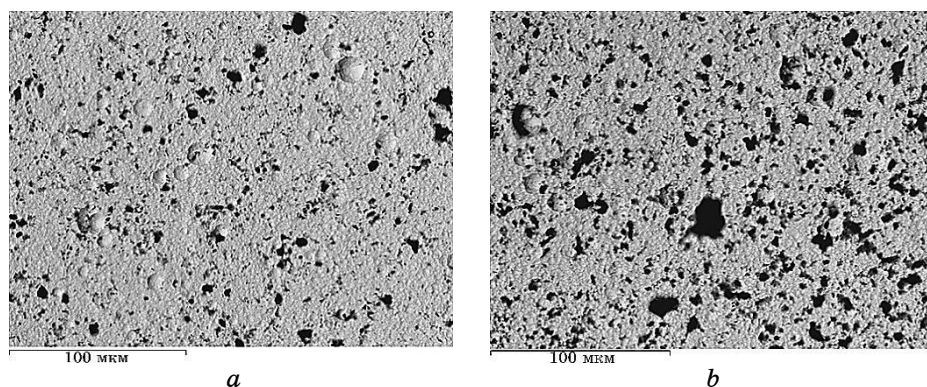


Fig. 6. SEM microphotographs of the composite nickel-coating surface: (a) Ni-UDD and (b) Ni-C₆₀.

SEM micrographs (Fig. 6) show images of the surfaces of composite electrolytic nickel coatings containing inclusions of UDD particles with a concentration of 1.71 wt.% (Fig. 6, *a*) and C₆₀ fullerene with a concentration of 1.43 wt.% (Fig. 6, *b*). The main amount of CNPs in the coatings is recorded as dark inclusions.

Inclusion of CNPs in the coating composition complicates the surface diffusion of metal adatoms and prevents the growth of crystalline-phase nuclei, as a result of which the composite coatings are formed more fine-grained (crystallite size decreases from 104 nm for pure nickel to 80–85 nm for composite nickel coating), and the coating growth structure in the cross-section changes from columnar structure (Fig. 7, *a*) to microlayered one (Fig. 7, *b*, *c*).

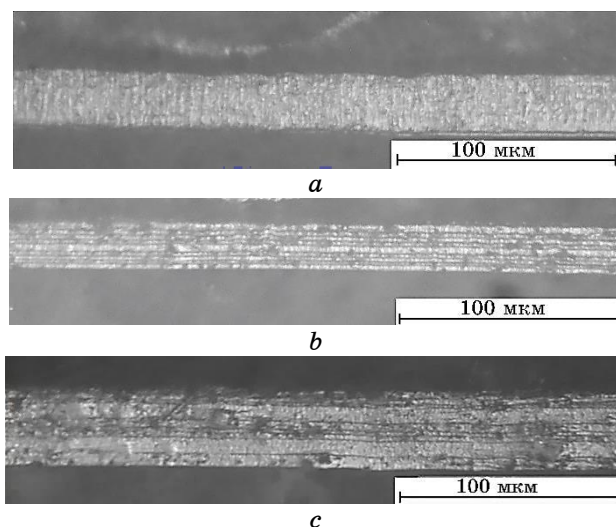


Fig. 7. Cross-sectional structure of electrolytic coatings: (a) nickel coating, (b) composite nickel coating Ni-UDD, (c) composite nickel coating Ni-C₆₀.

In microphotographs of CEP sections (Fig. 7, *b*, *c*), light layers of predominantly nickel with minimal content of CNPs' inclusions alternate with dark layers enriched with CNPs.

4. CONCLUSIONS

The proposed quantum-mechanical models of interaction of nickel ions with the diamond lattice cell corresponding to the point symmetry group $m\bar{3}m$ ($4/m\bar{3}2/m$) and C₆₀ fullerene have shown the possibility of Ni²⁺ ions adsorption on the surface of CNP in aqueous electrolyte solution with the formation of stable CNP-Ni²⁺ complexes. The transfer of CNPs from the volume of aqueous electrolyte solution to the cathode surface is possible due to the acquisition of a positive charge by the CNP-Ni²⁺ complex.

The increase in the cathode overpotential indicates a decrease in the area of the active surface of the cathode because of coprecipitation of CNPs, the transfer of which in the aqueous electrolyte solution is carried out under the action of the electric field. Studies of the phase composition of composite metal films show the presence of CNPs in the metal matrix. The formation of axial texture with large crystallographic indices is explained by the increase of cathodic overpotential, when UDD or C₆₀-fullerene particles are added to the aqueous electrolyte solution. UDD particles, reaching the cathode surface, block the growth of crystalline-phase nuclei

that leads to the formation of a more close-packed coating and changes the growth structure in the cross-section from columnar structure to microlayered one.

REFERENCES

1. G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, and M. V. Veretennikova, *Diam. Relat. Mater.*, **14**: 1761 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.004>
2. M. Liu, H. Liu, D. Wang, B. Liu, Y. Shi, F. Li, Y. Gong, L. Li, and W. Zhang, *Materials*, **12**, No. 2: 1105 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12071105>
3. W. Liping, G. Yan, X. Qunji, H. Liu, and T. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**: 313 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.033>
4. V. P. Isakov, A. I. Lyamkin, D. N. Nikitin, A. S. Shalimova, and A. V. Solntsev, *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.*, **46**, No. 5: 578 (2010); <https://doi.org/10.1134/S2070205110050138>
5. V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, and E. Ph. Shtapenko, *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, **10**, No. 3: 589 (2019); <https://doi.org/10.1134/S2075113319030419>
6. I. R. Robiul, Md. Hasan Ali, Md. Abu Jafor, and Md. Mahmudul Alam, *Mat. Sci.*, **6**, No. 5: 756 (2019); <https://doi.org/10.3934/matensci.2019.5.756>
7. V. A. Zabludovsky, V. V. Tytarenko, and E. Ph. Shtapenko, *Transactions of the IMF*, **95**, No. 6: 337 (2017); <https://doi.org/10.1080/00202967.2017.1355463>
8. Hiroshi Matsubara, Yoshihiro Abe, Yoshiyuki Chiba, Hiroshi Nishiyama, Nobuo Saito, Kazunori Hodouchi, and Yasunobu Inoue, *Electrochim. Acta*, **52**: Iss. 9: 3047 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.043>
9. Xiangzhu He, Yongxiu Wang, Xin Sun, and Liyong Huang, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **4**: 48 (2012); <https://doi.org/10.1166/nnl.2012.1286>
10. V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, and I. V. Tytarenko, *Galvanotechnik*, **4**: 648 (2019).
11. C. Gheorghies, D. E. Rusu, and A. S. Bund, *Appl. Nanosci.*, **4**: 1021 (2014); <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0332-3>
12. V. N. Tseluikin, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **53**: 433 (2017); <https://doi.org/10.1134/S2070205117030248>
13. V. N. Tseluikin, O. G. Nevernaya, and G. V. Tseluikina, *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, **2**: 521 (2011); <https://doi.org/10.1134/S2075113311050297>
14. X. Wang, F. Tang, X. Qi, Z. Lin, D. Battocchi, and X. Chen, *Nanomaterials*, **9**: 1476 (2019); <https://doi.org/10.3390/nano9101476>
15. A. Ramanathan, P. K. Krishnan, and R. Muraliraja, *Manuf. Process.*, **42**: 213 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.04.017>
16. A. Dorri Moghadam, E. Omrani, P. L. Menezes, and P. K. Rohatgi, *Compos. Part B: Eng.*, **77**: 402 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.014>
17. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Int. Mater. Rev.*, **55**, No. 1: 41 (2013); <https://doi.org/10.1179/095066009x12572530170543>
18. Z. Hu, G. Tong, D. Lin, C. Chen, H. Guo, J. Xu, and L. Zhou, *Mat. Sci. Technol.*, **32**, No. 9: 930 (2016); <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1104018>
19. S. B. Sinnott and E. C. Dickey, *Mat. Sci. Eng. R*, **43**: 1 (2003); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2003.09.001>
20. Caihao Qiu, Yishi Su, Jingyu Yang, Boyang Chen, Qiubao Ouyang, and Di Zhang, *Composites Part C: Open Access*, **4**: 100120 (2021);

- <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100120>
21. G. Cheng, L. Geunsik, S. Bin, E. M. Vogel, R. M. Wallace, and C. Kyeongjae, *Appl. Phys.*, **108**: 123711 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3524232>
 22. L. Pei, X. Jingpei, W. Aiqin, M. Dougin, and M. Zhiping, *Appl. Surf. Sci.*, **517**: 146040 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146040>
 23. M. Vanin, J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B*, **81**: 081408(R) (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081408>
 24. K. Pi, K. M. McCreary, W. Bao, H. Wei, Y. F. Chiang, Y. Li, S.-W. Tsai, C. N. Lau, and R. K. Kawakami, *Phys. Rev. B*, **80**: 075406 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075406>
 25. R. Skyner, J. L. McDonagh, C. R. Groom, T. Mourika, and J. B. O. Mitchell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 6174 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5CP00288E>
 26. R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: 1989).
 27. W. Koch and M. C. Holthausen, *Chemists Guide to Density Functional Theory* (New York: 2001).
 28. A. V. Arbuznikov, *Struct. Chem.*, **48**: S1 (2007); <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0147-0>
 29. M. K. Sabbe, M. F. Reyniersa, and K. Reuter, *Catal. Sci. Technol.*, **2**: 2010 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CY20261A>
 30. N. Lopez, N. Almora-Barrios, G. Carchini, B. Piotr, L. Bellarosa, R. García-Muelas, G. Novell-Leruthb, and M. García-Mota, *Catal. Sci. Technol.*, **2**: 2405 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CY20384G>
 31. T. C. Allison and Y. Y. J Tong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **28**: 12858 (2011); <https://doi.org/10.1039/C1CP20376B>
 32. 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. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision B.01* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.: 2016).
 33. G. Schreckenbach, P. J. Hay, and R. L. Martin, *Inorg. Chem.*, **37**: 4442 (1998); <https://doi.org/10.1021/ic980057a>
 34. Georg Schreckenbach, P. Jeffrey Hay, and Richard L. Martin, *Comput. Chem.*, **20**: 70 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F)
 35. A. D. Becke, *Chem. Phys.*, **20**: 70 (1999); <https://doi.org/10.1007/PL00021027>
 36. V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, and I. V. Tytarenko, *Phys. Chem. Solid State*, **23**, No. 3: 461 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.461-467>

PACS numbers: 61.48.De, 78.20.Ci, 78.30.Na, 81.05.U-, 81.07.De, 82.35.Np, 82.80.Gk

Vibrational Spectra and Structural Features of Polymer Composites with Carbon Nanomaterials as Fillers

Antonina Naumenko¹, Iryna Doroshenko¹, Lyudmila Matzui¹,
Liudmyla Vovchenko¹, Volodymyr Matsui², Inna Kirian²,
and Oleksandr Rud²

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

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

Polymer composites containing carbon nanomaterials have attracted considerable attention of researchers due to their unique physicochemical properties and a wide range of applications. In particular, composite materials based on epoxy resin and polyethylene doped with carbon nanoparticles demonstrate improved mechanical, electrical, and optical characteristics, making them promising for use in the aviation, electronics, automotive, and biomedical industries. One of the key aspects of the investigation of such composites is the study of their structural features and interactions between the polymer matrix and the filler. An important tool for this is a set of spectroscopic-analysis methods, in particular, vibrational spectroscopy, which allows obtaining information about the molecular structure and interfacial interactions in materials. The study of Raman scattering (RS) of light and infrared (IR) absorption spectra allows us to assess changes in intramolecular dynamics and the nature of bonds in the polymer matrix, taking into account the influence of carbon nanofillers. This article examines the features of the vibrational spectra of epoxy and polyethylene composites with carbon nanomaterials, analyses their effect on the polymer-matrix structure, and discusses possible mechanisms of interaction between the composite components.

Полімерні композити, що містять вуглецеві наноматеріали, привернули значну увагу дослідників завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям і широкому спектру застосувань. Зокрема, композитні матеріали на основі епоксидної смоли та поліетилену, легованих вуглецевими наночастинками, демонструють поліпшені механічні, електричні й оптичні характеристики, що робить їх перспективни-

ми для використання в авіаційній, електронній, автомобільній і біомедичній промисловостях. Одним з ключових аспектів дослідження таких композитів є вивчення їхніх структурних особливостей і взаємодії між полімерною матрицею та наповнювачем. Важливим інструментом для цього є спектроскопічні методи аналізу, зокрема коливна спектроскопія, яка дає змогу одержувати інформацію про молекулярну структуру та міжфазні взаємодії в матеріалах. Вивчення спектрів комбінаційного розсіяння світла (РС) та інфрачервоного (ІЧ) вбирання уможливорює оцінити зміни внутрішньомолекулярної динаміки та характер зв'язків у полімерній матриці з урахуванням впливу вуглецевих нанонаповнювачів. У цій статті розглядаються особливості коливних спектрів епоксидних і поліетиленових композитів з вуглецевими наноматеріалами, аналізується вплив їх на структуру полімерної матриці й обговорюються можливі механізми взаємодії між компонентами композиту.

Key words: polymer nanocomposites, carbon nanotubes, graphene nanoplatelets, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy.

Ключові слова: полімерні нанокompозити, вуглецеві нанотрубки, графенові нанопластики, ІЧ-спектроскопія на основі Фур'є-перетвору, Раманова спектроскопія.

(Received 21 August, 2025)

1. INTRODUCTION

Polymer composites containing carbon nanomaterials have attracted considerable attention from researchers due to their unique physicochemical properties and a wide range of applications. In particular, composite materials based on epoxy resin and polyethylene doped with carbon nanoparticles demonstrate improved mechanical, electrical and optical characteristics, which makes them promising for use in the aviation, electronics, automotive and biomedical industries [1]. Such materials are characterized by high thermal stability, improved wear resistance and increased conductivity, which is especially important for applications in sensor devices, flexible electronics and composite materials [2–4].

One of the key aspects of the study of such composites is the study of their structural features and interfacial behaviour within the polymer matrix in the presence of nanofillers. An important tool for this is spectroscopic analysis methods, in particular vibrational spectroscopy, which allows obtaining information about the molecular structure and interfacial interactions in materials. The study of Raman scattering (RS) of light and infrared (IR) absorption spectra allows assessing changes in intramolecular dynamics and the nature of bonds in the polymer matrix under the influence of carbon nanofillers. For example, the introduction of multiwalled

carbon nanotubes (MWCNTs) or graphene nanoplatelets (GNP) can cause a shift in the characteristic bands in the Raman and IR spectra, which indicates the appearance of supplementary intermolecular interactions or a change in the polymer chain conformations.

Incorporating carbon nanomaterials into epoxy composites can encourage the formation of interconnected bonds within the polymer matrix, which improves its mechanical strength and thermal stability. In addition, such composites often exhibit a change in spectral characteristics in the range of 1500–1700 cm^{-1} , which is associated with the modification of the C=O and C–N bonds. In polyethylene composites, the addition of nanofillers can affect the crystallinity of the polymer, which is manifested in a change in the intensity of the bands in the range of 2800–3000 cm^{-1} , associated with stretching vibrations of CH_2 groups.

This article examines the features of the vibrational spectra of epoxy and polyethylene composites with carbon nanomaterials, analyses their influence on the structure of the polymer matrix, and considers various possible mechanisms of interaction between the composite components. In particular, the effects of different types of fillers (single- and multiwalled carbon nanotubes, graphene sheets, and nanodispersed forms of carbon) on the spectral characteristics of the materials are considered. The prospects for using these methods to optimize the properties of polymer composites and develop new functional materials for advanced technologies are also discussed.

2. MATERIALS AND METHODS

The preparation of polymer nanocomposites with carbon-based fillers was performed through a multistep procedure, adapted according to the type of polymer matrix, namely, either high-density polyethylene (PE) or epoxy resin (L285 with hardener H286).

Preparation of Nanofillers. Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and graphene nanoplatelets (GNP) were initially dried and then ultrasonically dispersed in an appropriate solvent (*e.g.*, ethanol or acetone) to ensure deagglomeration. For improved dispersion, surfactants (such as Triton X-100 or SDS) could be used.

Polymer-Matrix Preparation. For PE-based composites, PE granules were melt-blended with dispersed nanofillers using a twin-screw extruder at ≈ 130 – 160°C , followed by hot pressing into sheets. PE globules and dispersed nanofillers were mixed in the IKA ULTRA TURRAX Tube Drive homogenizer test tube with a stirrer, with 3000 rpm as the rotation speed. Then, the mixture was hot-pressed in an enclosed hot die heated to 160°C , after which it was cooled down until reaching room temperature. For epoxy-based composites,

Nanofillers were first dispersed in the epoxy resin via ultrasonic agitation (30–60 min) and then incorporated with the stoichiometric amount of hardener. The mixture was vacuum-degassed and cast into moulds. Polymerization was carried out at room temperature for 24 h, followed by post-curing at a temperature that gradually increased from 40 to 80°C for 5 h.

Composite Shaping and Suring. Shaped samples were formed by compression moulding (PE) or casting (epoxy). Final samples were polished for further characterization.

Characterization. Prepared samples were subjected to Raman and FTIR spectroscopy to analyse structural and vibrational changes, as well as SEM for morphology. FTIR spectra were obtained using Shimadzu IRTracer-100. The Raman spectra were recorded at room temperature in a quasi-backscattering configuration using the Horiba Jobin-Yvon T64000 triple spectrometer integrated with Olympus BX-41 microscope equipped with a motorized XYZ stage and Peltier-cooled CCD detector. Micro-Raman spectroscopy is a very useful technique allowing non-destructive studies of the structure and electronic properties. Ar⁺ laser (488 nm, 100 mW) was used to excite the samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Below, we will consider the features of the vibrational spectra of polymer matrices, carbon nanofillers and the created polymer nanocomposites.

3.1 Polymer Matrixes

Epoxy resins are among the most important thermosetting polymers [5–7]. These polymers have excellent properties such as resistance to heat, moisture, and chemicals, strength, electrical, and mechanical stability, and good adhesion to many substrates [8].

The vibrational spectra of epoxy resin and polyethylene are well studied [9, 10]. The following characteristic bands of the IR absorptions spectra of epoxy resin: (1) a broad band in the range of 3200–3600 cm^{−1} (IR) corresponds to the stretching vibrations of hydroxyl groups; the bands in the range of 2800–3100 cm^{−1} (IR and RS) correspond to the stretching of C–H vibrations; (3) the bands at 918, 1200–1250 cm^{−1} (IR) and 1675 cm^{−1} (IR) are related to the vibrations of the epoxy ring (C–O–C groups) and aldehyde groups, respectively; (4) the bands at ≈ 1600 cm^{−1} correspond to the stretching vibrations of aromatic C=C bonds (aromatic rings). Intense Raman bands at ≈ 800 –1200 cm^{−1} [10] are characteristic of aromatic groups

and epoxy ring: vibrations of epoxy group are in the range from 1230 cm^{-1} to 1280 cm^{-1} according to [11], and the breathing mode of epoxy ring is at 1252 cm^{-1} [11]. The intensity of this peak depends linearly on the concentration of epoxy groups in the resin [12].

The IR and Raman spectra of polyethylene [13, 14] exhibit vibrational modes corresponding to the listed below functional groups: (1) strong bands at $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ (IR) correspond to the stretching C–H vibrations; (2) deformation vibrations of the CH_2 group are recorded in the range of $1460\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ (IR and RS); (3) bands at $\approx 720\text{ cm}^{-1}$ (IR) are wagging vibrations of the CH_2 group. The spectra of polyethylene can display different intensities of the bands depending on the degree of crystallinity [15].

When analysing the vibrational spectra of nanocomposites, it is important to account for the features of the bonds and the chemical structure of the matrices in the initial state.

The initial epoxy resin contains functional groups for bonding with nanofillers (for example, through hydroxyl or epoxy groups). High thermal and mechanical stability is attributed to the presence of aromatic rings in the polymer. Epoxy rings during polymerization can interact with fillers or modifiers, which change the spectral profile (decrease in the intensity of the C–O–C bands). Therefore, analysis of changes in the intensity of the epoxy ring bands allows us to assess the level of polymerization and interaction with the filler. At the same time, polyethylene is a chemically inert material with a simple structure, which provides low interaction with fillers in the initial state. The hydrophobic nature of polyethylene limits adhesion to most fillers without prior functionalization. Crystallinity may be elevated due to nanofiller incorporation, as indicated in the spectra by an increase in the intensity of the corresponding bands (for example, at 720 cm^{-1}). Analysis of the crystallinity degree and changes in the spectra after the introduction of nanofillers helps to predict the mechanical and thermal properties of the composite.

Figure 1 illustrates FTIR spectra of MoS_2 nanoparticles, GNP and MWCNTs dispersed in an epoxy matrix in the region associated with epoxy resin characteristic vibrational modes. The figure clearly shows the effect of introducing carbon nanofillers (MWCNT—line 2; GNP—line 3) on the epoxy ring, and this effect is enhanced with the additional introduction of molybdenum disulfide nanoparticles—the intensity of the bands around 1100 and 1250 cm^{-1} , which are characteristic of aromatic groups and epoxy ring, increases significantly, and a decrease in the full width at half maximum (FWHM) relative to peak intensity is noted (line 4). In addition, the different influence of nanofillers of different na-

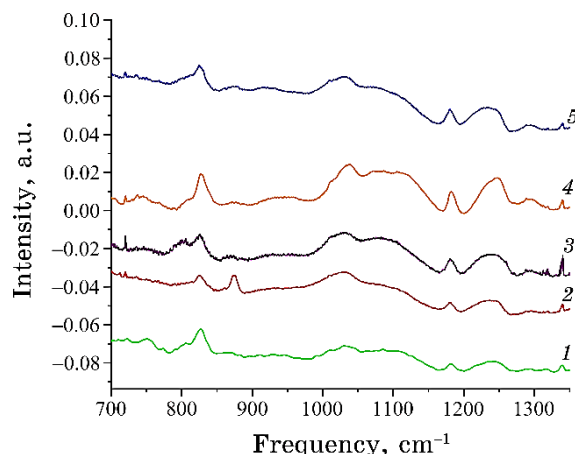


Fig. 1. FTIR spectra of MWCNTs (2), GNP (3), MoS₂ (5), and MWCNTs + MoS₂ (4) dispersed in epoxy polymer matrix L285 (1).

ture (nanotubes or graphene nanoflakes) on the redistribution of the intensities of complex bands around 850 cm⁻¹ is clearly manifested.

3.2. Carbon Nanofillers

The Raman spectra of carbon-graphite materials are characterized by *G*- and *D*-bands, their shifts and intensity ratios [16, 17]. The *G*-band around $\cong 1580$ cm⁻¹ corresponds to the stretching vibrations of C=C bonds in graphite-like structures, its intensity and position can shift depending on the degree of defectivity and interaction with the matrix. The *D*-band ($\cong 1350$ cm⁻¹) is associated with vibrations caused by defects in the crystalline structure of graphene walls. An enhanced *D*-band intensity reflects a higher degree of structural defects, for example, due to functionalization or interaction with the matrix. The 2*D*-band (*G'*) around $\cong 2700$ cm⁻¹ is sensitive to the number of layers in the nanotube structure.

IR spectra are weakly expressed due to the low dipole activity of C=C bonds in MWNTs. Peaks of functional groups (*e.g.*, C=O, O-H) may appear in the spectra if the nanotubes are pre-functionalized [18].

The Raman spectrum of graphene nanosheets (GNPs) is also characterized by typical *D*- and *G*-bands ($\cong 1350$ cm⁻¹ and $\cong 1580$ cm⁻¹, respectively) [19]. The presence of a peak at $\cong 1620$ cm⁻¹ (*D'*) may indicate enhanced interlayer interaction or structural defects. The infrared vibrational spectra, as in the case of MWCNTs, also demonstrate low activity for C=C bonds, but upon functionaliza-

tion, the bands of C=O ($\approx 1720\text{ cm}^{-1}$) or O-H ($\approx 3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) vibrations appear.

It is important to note that when the GNP surface is functionalized (*e.g.*, with $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, or $-\text{NH}_2$ groups), the character of the vibrational spectrum changes: in the Raman spectrum, the intensity of the *D*-band increases due to the disruption of the graphene-like structure, and new bands corresponding to chemically active groups appear in the IR spectrum. Functionalized graphene nanoflakes demonstrate increased interaction with the matrix (*e.g.*, through hydrogen bonds or chemical adsorption).

3.3. The Influence of Filler Type on the Polymer Matrix

Figure 2 demonstrates the influence of functionalized carbon/carbon graphite fillers (multiwalled carbon nanotubes, graphene nanoflakes) on the vibrational spectra of the polyethylene matrix in the vicinity of the manifestation of wagging vibrations of the CH_2 group (A) and stretching C-H vibrations. The figure demonstrates that the incorporation of carbon nanofillers significantly influences the symmetric and antisymmetric wagging modes of CH_2 groups, as evidenced by a redistribution of their vibrational intensities and an alteration in the band profile and half-width of one of them (Fig. 2, *a*). Table contains data on the spectral positions of the bands.

Embedding MWCNTs into a polymer matrix (epoxy or polyethylene) significantly affects the vibrational spectra (IR and Raman), reflecting the chemical and physical interactions at the matrix–nanofiller interface.

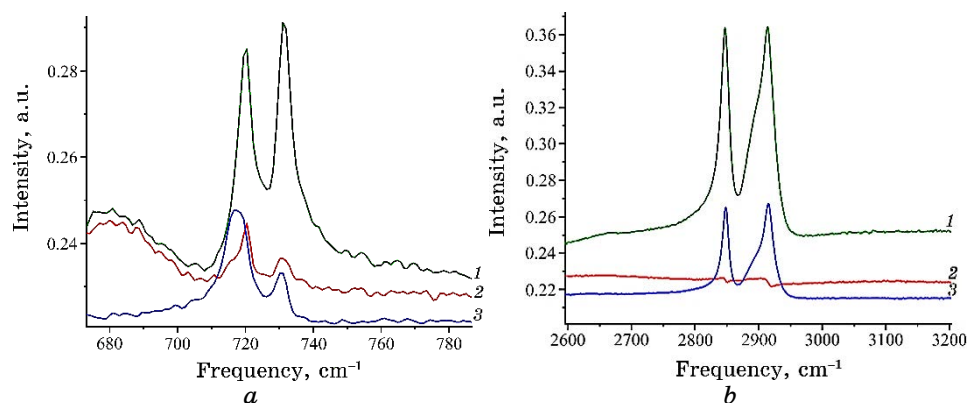


Fig. 2. The effect of MWCNT (1), GNP (2) on FTIR spectra of PE matrix (3) in different spectral regions (*a*, *b*).

TABLE. Effect of modified carbon nanoparticles on the PE matrix.

PE	NiFe		30% Fe ₃ O ₄		Fe		30% MoS ₂		Attribution
	CNT 3.4%	GNP 1%	CNT 1%	GNP 3.4%	CNT 5%	GNP 5%	CNT 5%	GNP 5%	
717.4	720.2	719.9	719.4		719.5	719	719.3	720	CH ₂ scissors
730.5	731.0	731	730.9		730.7	730.3	730.7	730.5	
1462.7	at the noise level	1462.5	1462.2	at the noise level			1462.4	at the noise level	CH ₂ band
1472.1	at the noise level	1472.8	1472.7	at the noise level			1472.8	at the noise level	
2848	2847.2		2848		2847.7	2846.7	2848.3	2846.3	CH stretching
2915	2913.4		2915		2915.5	2913.3	2915.2	2912.9	

Changes in vibrational frequencies in the infrared (IR) spectra (associated with functional groups of the matrix, for example, C–H, O–H, C–O in epoxy resin or C–H in polyethylene) may suggest the establishment of hydrogen bonding between the polymer matrix and the surface of functionalized carbon nanotubes [20], or indicate the presence of polar interactions or covalent linkages involving functional groups on the MWCNT surface [21]. The shift of the characteristic Raman *G*- ($\cong 1580\text{ cm}^{-1}$) or *D*-band ($\cong 1350\text{ cm}^{-1}$) of MWCNTs may indicate the transfer of stresses from the matrix to the nanotubes. The observed frequency shift can also result from interactions involving the π -electron system of the carbon nanotubes

and the polymer matrix.

The enhancement of some bands in the IR spectrum can be attributed to the formation of novel chemical bonds (*e.g.*, C–N, C–O–C). Variation in the intensity of the *G*- and *D*-bands in the Raman spectrum is often used to assess the degree of functionalization of the nanotube surfaces or to identify local deformation in the ‘matrix–filler’ zone. By analysing the ratio of intensities $I(D)$ to $I(G)$, one can assess defects on the surface of SWCNTs caused by processing or polymer matrix interaction.

Therefore, the use of both IR and Raman spectroscopy allows for the identification of bonding types, assessment of filler dispersion uniformity, and measurement of mechanical stress transfer efficiency between the matrix and carbon nanotubes.

The adding of carbon flakes (graphite or graphene) to a polymer matrix induces significant changes in vibrational spectra (IR and Raman), reflecting the formation of new bonds between components and structural changes within the matrix structure [22]. For example, shifts and changes in the intensity of IR bands associated with O–H, C=O and C–O groups may indicate the formation of hydrogen bonds [23, 24]. Covalent bonding between the matrix and the filler typically appears as new bands in the IR spectrum (*e.g.*, C–O–C, C–N) or as changes in the intensity ratio of the *D*- and *G*-bands in Raman spectra: the enhancement of the *D*-band ($\approx 1350\text{ cm}^{-1}$) reflects an increased number of defects on flakes’ surface due to chemical functionalization or matrix interactions, and changes in the intensity of the *G*-band ($\approx 1580\text{ cm}^{-1}$) and its shift are indicators of stress transfer from the matrix to the flakes. The appeared additional Raman bands indicate interfacial interactions. In non-polar polymer matrices (*e.g.*, polyethylenes), weak intermolecular interactions (van der Waals and π – π stacking) are the main ones, which also affect the spectral bands (changes in the intensity of C–H vibrations). In polyethylene, the shift of the characteristic C–H bands in the range of $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ can be caused by local stresses due to interaction with GNPs.

The obtained Raman spectra of MWCNTs introduced into the epoxy matrix are shown in Fig. 3. Further compositional complexity *via* MoS₂-nanoparticle incorporation causes a rise in the $I(D)/I(G)$ ratio and a shift of intensity maxima towards lower frequencies.

3. CONCLUSIONS

The incorporation of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and graphene nanoplatelets (GNPs) modifies the molecular organization of the polymer matrix, as evidenced by changes in FTIR and Raman spectra. The variations of line shapes and shifts of their positions

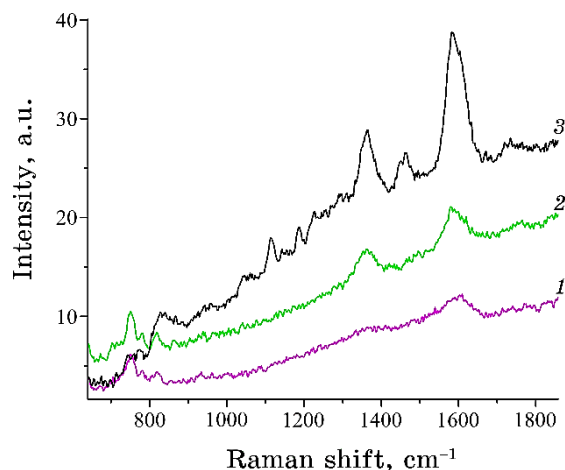


Fig. 3. Raman spectra of MWCNTs (3), MoS₂ (1) and MWCNTs + MoS₂ nanoparticles (2) introduced into an epoxy matrix.

were detected, indicating interactions between the fillers and polymer chains.

Vibrational spectroscopy analysis revealed which chemical bonds are most affected by the inclusion of MWCNTs and GNPs: these are C–H and C–OH vibrations in PE matrix and vibrations of epoxy rings. An enhancement of characteristic peaks in Raman spectra (particularly, the *D*- and *G*-bands) was detected, confirming dispersion and defect levels of graphene structures within the polymer.

The type of nanofiller affects the spectral properties of composites: MWCNTs cause more pronounced changes in the spectra due to the possibility of forming chemical bonds, especially in the polar epoxy matrix. GNPs provide π – π stacking, which is reflected in the band shift.

The chemical structure of the matrix affects the type of interactions, which is reflected in changes in vibrational spectra: polar epoxy resin interacts better with functionalized fillers, its properties are improved with the introduction of dual-type fillers; to improve its properties, non-polar polyethylene requires the use of functionalized fillers.

Employing FTIR and Raman spectroscopy methods together allows for a complete characterization of polymer–nanofiller interactions, aiding in the development of new functional materials.

ACKNOWLEDGMENTS

Partial financial support for this work was provided by the National

Research Foundation of Ukraine within the framework of the program ‘Excellent science in Ukraine’ (project 2023.03/0193, Raman spectra study) and by the Department of target training of Taras Shevchenko National University of Kyiv at National Academy of Sciences of Ukraine (project #8F-2024), which involved joint teams of scientists from Taras Shevchenko National University of Kyiv and the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

REFERENCES

1. Chinnamayan Sudharsana, Nazim Anvarsha, and Palanichamy Kalyani, *Nanocomposites — Properties, Preparations and Applications* (IntechOpen: 2024); <https://doi.org/10.5772/intechopen.114402>
2. Davood Peyrow Hedayati, Stefania Termine, Christopher Bascucci, Paul Al Malak, Paolo Bondavalli, Dionisis Semitekolos, Frank Clemens, Costas Charitidis, and Robert Böhm, *J. Phys. Mater.*, **8**: 012001 (2025); <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ad91e1>
3. Yuanfeng Wang, Mohanapriya Venkataraman & Jiří Militký, *Advanced Multifunctional Materials from Fibrous Structures. Advanced Structured Materials* (Eds. Jiří Militký and Mohanapriya Venkataraman) (Singapore: Springer: 2023), vol. **201**, p. 199–225; https://doi.org/10.1007/978-981-99-6002-6_9
4. Samarjeet Singh Siwal, Qibo Zhang, Nishu Devi, and Vijay Kumar Thakur, *Polymers*, **12**: 505 (2020); <https://doi.org/10.3390/polym12030505>
5. Ian Hamerton, Brendan J. Howlin, and Peter Jepson, *Chem. Rev.*, **224**, Iss. 1–2: 67 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00393-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00393-9)
6. Henry Lee and Kris Neville, *Handbook of Epoxy Resins* (New York–San Francisco–Toronto–London–Sydney: McGraw-Hill: 1972); <https://ia601506.us.archive.org/21/items/in.ernet.dli.2015.148152/2015.148152.Handbook-Of-Epoxy-Resins.pdf>
7. D. Rosu, A. Mititelu, and C. N. Caşcaval, *Polym. Test.*, **23**, Iss. 2: 209 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00082-5)
8. Ewa Schab-Balcerzak, Henryk Janeczek, Bożena Kaczmarczyk, Henryk Bednarski, Danuta Sęk, and Andrzej Miniewicz, *Polymer*, **45**, Iss. 8: 2483 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.027>
9. E. Sahmetlioglu, H. Mart, H. Yuruk, and Y. Sürme, *Chem. Pap.*, **60**: 65 (2006); <https://doi.org/10.2478/s11696-006-0012-1>; https://www.researchgate.net/publication/227327777_Synthesis_and_characterization_of_oligosalicylaldehyde-based_epoxy_resins/fulltext/0fe194e00cf2f204e902666c/Synthesis-and-characterization-of-oligosalicylaldehyde-based-epoxy-resins.pdf
10. Hana Vaskova and Vojtěch Křesálek, *ACMOS'11: Proceedings of the 13th WSEAS International Conference on Automatic Control, Modelling & Simulation (May 27–29, 2011, Canary Islands, Spain)*, p. 357–361.
11. G. Sorates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* (England: John Wiley & Sons Ltd: 2001).
12. R. E. Lyon, K. E. Chike, and S. M. Angel, *Appl. Polym. Sci.*, **53**: 1805

- (1994); <https://doi.org/10.1002/app.1994.070531310>
13. J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, and L. Akcelrud, *Polym. Test.*, **21**, Iss. 5: 557 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00124-6)
14. M. J. Gall, P. J. Hendra, C. J. Peacock, M. E. A. Cudby, and H. A. Willis, *Polymer*, **13**, Iss. 3: 104 (1972); [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(72\)80003-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(72)80003-X)
15. R. P. Paradkar, S. S. Sakhalkar, X. He, and M. S. Ellison, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, Iss. 2: 545 (2003); <https://doi.org/10.1002/app.11719>
16. Jiang-Bin Wu, Miao-Ling Lin, Xin Cong, He-Nan Liu, and Ping-Heng Tan, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, Iss. 5: 1822 (2018); <https://doi.org/10.1039/C6CS00915H>
17. E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, and C. Verissimo, *Carbon*, **44**, Iss. 11: 2202 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.003>
18. Vijay B. Sarode, Ravindra D. Patil, and Gopal E. Chaudhari, *Materials Today: Proceedings* (2023); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.288>
19. Navneet Soin, Susanta Sinha Roy, Christopher O’Kane, James A. D. McLaughlin, Teck H. Lim, and Crispin J. D. Hetherington, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, Iss. 1: 312 (2011); <https://doi.org/10.1039/c0ce00285b>
20. Shadpour Mallakpour and Amin Zadehnazari, *Soft Mater.*, **11**, Iss. 4: 494 (2013); <https://doi.org/10.1080/1539445X.2012.718310>
21. C. M. Damian, S. A. Garea, E. Vasile, and H. Iovu, *Compos. Part B: Eng.*, **43**, Iss. 8: 3507 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.11.052>
22. Rasheed Atif and Fawad Inam, *Graphene*, **5**, No. 2: 96 (2016); <https://doi.org/10.4236/graphene.2016.52011>
23. V. Balevicius, V. Sablinskas, I. Doroshenko, and V. Pogorelov, *Ukr. J. Phys.*, **56**, Iss. 8: 855 (2011); <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2022051/2271>
24. O. Mishchuk, I. Doroshenko, V. Sablinskas, and V. Balevicius, *Struct. Chem.*, **27**, Iss. 1: 243 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0692-7>

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.25.Mn, 68.35.bj, 68.37.Hk, 68.70.+w, 81.05.Pj, 87.85.Rs

The Mechanism of Nucleation in Glass-Ceramic Materials Based on Lithium Disilicate with Increased Fracture Toughness

O. V. Savvova¹, I. V. Yanishyn², O. I. Fesenko¹, O. L. Fedotova²,
O. V. Babich¹, Yu. O. Smyrnova¹, and D. A. Bulavina¹

¹*O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv,
17, Chornoglazivska Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

²*Kharkiv National Medical University,
4, Nauky Ave.,
UA-61022 Kharkiv, Ukraine*

Innovative directions for the development of new types of competitive materials for dentistry are analysed to solve important social problems related to improving the quality of life of people and emergency care in crisis situations. A comparative assessment of the properties and areas of application of commercial dental materials is carried out and the prospects for the use of glass-ceramic materials based on lithium disilicate for solving problems of long-term functionality are determined. The criteria, which determine the formation of a high-strength sintered nanostructure of the glass matrix and ensure the necessary properties of the glass-ceramic material under low-temperature synthesis conditions, are selected. Glass compositions are developed and the character of their crystallization is studied. The mechanism of nucleation and the conditions for the formation of the dendritic structure of experimental glasses during heat treatment are determined. The operational properties of the developed glass-ceramic materials are studied and the possibility of obtaining competitive materials, in accordance with DIN EN ISO 13485, with increased fracture toughness $K_{1C} = 5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ is established.

Проаналізовано інноваційні напрями розвитку нових видів конкурентоспроможних матеріалів для стоматології задля вирішення важливих соціальних задач щодо поліпшення якості життя людей і невідкладної допомоги у кризових ситуаціях. Проведено порівняльну оцінку властивостей та областей застосування комерційних стоматологічних матеріалів і визначено перспективність застосування склокристалічних матеріалів на основі дисилікату Літію для вирішення проблем довгострокової функціональності. Обрано критерії, за якими визначають формування високоміцної ситалізованої наноструктури скломатриці та забезпечення

потрібних властивостей склокристалічного матеріалу в умовах низькотемпературної синтези. Розроблено склади стекел і досліджено характер їхньої кристалізації. Визначено механізм зародкоутворення й умови формування дендритної структури дослідних стекел у процесі термічного оброблення. Досліджено експлуатаційні властивості розроблених склокристалічних матеріалів і встановлено можливість одержання конкурентоздатних матеріалів у відповідності до DIN EN ISO 13485 з підвищеними показниками тріщиностійкості $K_{IC} = 5,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Key words: glass-ceramic materials, lithium disilicate, nanostructure, dendritic structure, fracture toughness, dentistry.

Ключові слова: склокристалічні матеріали, дисилікат Літію, наноструктура, дендритна структура, тріщиностійкість, стоматологія.

(Received 10 January, 2025)

1. INTRODUCTION

Today, the intensive development of dental prosthetics determines the need for the development and use of a wide range of materials, among which oxide ceramic materials and glass materials based on silicates with high physicochemical and biological properties, which are capable of creating a single cellular and material structure in the body [1], occupy the leading place. Innovative directions in the development of new types of materials for dentistry are associated with the creation of new competitive prostheses, which will differ, when compared with well-known brands, in a combination of high operational and technological properties and at the same time reduced cost. Among foreign manufacturing companies, ceramic and glass materials [2] of the following companies deserve special attention: Ivoclar Vivadent IPS Empress; EstheticIPS; EmpressIPS e.max Ceram; Harmony; d.SIGN; Callisto Implant; Callisto Implant; Callisto Pd; Brite Gold XH; d.SIGN, etc., which are widely used in dental prosthetics. Commercial products Procera™ AllCeram (Al_2O_3), ITA In-Ceram® YZ (5Y-TZP), Vita Mark II (Feldspar glass-ceramic), ProCAD (Leucite-reinforced glass-ceramic), IPS e.max CAD (lithium disilicate glass-ceramic) today occupy a significant part of the dental ceramic market (Fig. 1). However, these materials are characterized by high cost and cannot be used to solve important social problems related to improving the quality of life of all segments of the population, especially emergency care in crisis situations, when the demand for high-quality affordable dental materials is significantly increasing.

For a long time, the practically available ceramic material used in medicine for dental prosthetics was porcelain, which has high cos-

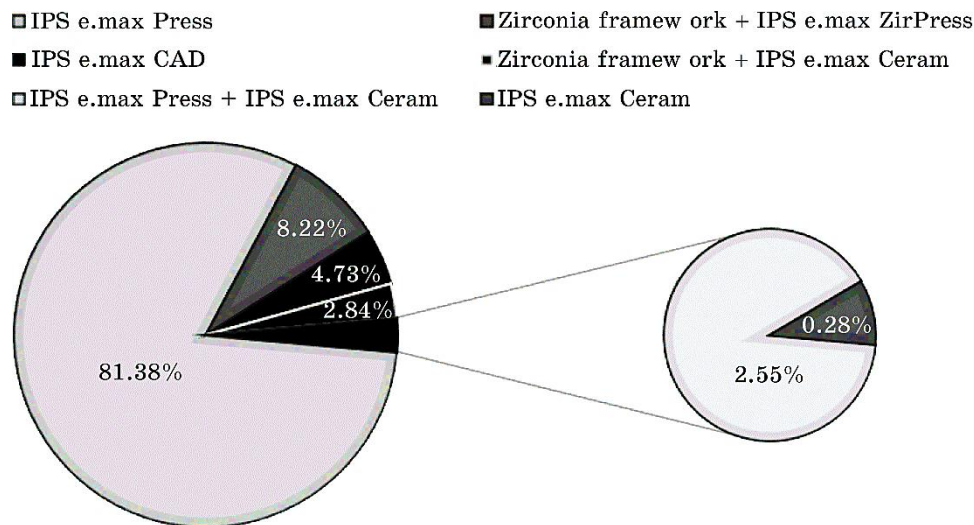


Fig. 1. Distribution of the frequency of use of restorative materials.

metic characteristics, but is characterized by low mechanical properties. Dental porcelain is synthesized on the base of feldspar in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system [2]. For example, the compressive strength of modern porcelain EX-3 Hopumaku (Kuraray Noritake, Japan) is 100–110 MPa (according to ISO 9693 it should be at least 50 MPa). However, the wear resistance and physical and mechanical characteristics of such prostheses, in some cases, do not meet the requirements of standards for dental implants, which are subjected to significantly higher mechanical loads during chewing. This does not allow the use of dental porcelain for the manufacture of solid dental crowns. In this case, oxide or composite ceramics are successfully used.

High-density, high-purity ceramics based on $\alpha-Al_2O_3$ were the first ceramic material widely used in medicine, in particular, for the manufacture of femoral head prostheses and dental implants, due to its exceptional corrosion resistance, biocompatibility, low friction resistance, high wear resistance and strength [3] (Table 1). The high hardness and high melting point of aluminium oxide complicate the technological process of manufacturing individual structures in dentistry.

Zirconia-based materials are commonly used in dentistry due to their good mechanical characteristics and aesthetic appeal. However, it is necessary to improve their biological response for practical application in clinical settings [4]. Zirconium dioxide is designed for use under high load conditions and is characterized by high resistance to fatigue fracture stress, which is extremely important

TABLE 1. Characteristics of the main properties of the most common silicate materials for prosthetics [2].

Material	Ceramic type (chemical components)	Flexural strength, MPa	Modulus of elas- ticity, GPa	Vickers hardness, GPa	Fracture toughness, MPa·m ^{1/2}	Use
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	784.8–1953.5*	—	17.90–18.90	3.50–4.90	Single crown
Zirconia stabilized with yttrium oxide	5Y-TZP	665–2374*	200–210	12.65–13.43	5.90	Single-crown and three- unit anterior and posterior bridge
Feldspar glass- ceramics	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO, TiO ₂	154	45	5.75–6.19	1.16–1.66	Veneers, inlays, onlays, partial crowns, anterior and posterior crowns, CAD/CAM material
Leucite-reinforced glass-ceramics	SiO ₂ , BaO, Al ₂ O ₃ , CaO, CeO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, B ₂ O ₃ , TiO ₂	160	62	1.66–1.88	1.17–1.69	
Lithium disilicate glass-ceramics	SiO ₂ , Li ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , ZrO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃ , MgO	320–400	95	6.68–7.00	1.95–2.41	The same three-unit bridges (an- terior and premolar), hybrid abut- ments, hy- brid abut- ment crowns

*Fracture strength, N.

when creating dental materials that are used under conditions of significant repeatedly variable loads [5].

With the advent of CAD/CAM systems (Computer Aided Des-

ing/Computer Aided Manufacture), zirconia-based ceramics have become more widely used [6].

Pure zirconia is found in the monoclinic form at ambient temperature, and when subjected to elevated temperatures (1170°C) or low-temperature degradation, it undergoes a transformation to the tetragonal form [7].

The solution to this problem is the creation of GCM that are distinguished by high performance properties, manufacturability and are less expensive compared to ceramic dental prostheses.

Leucite-containing dental GSM are one of the most promising materials in the manufacture of metal-ceramic crowns for prosthetics of anterior and chewing teeth. The main difference between glass-ceramics and feldspar and lanthanum glass, which have long been used for facing metal-ceramic prostheses, is that the formation of a sintered structure of glass-ceramics with the presence of leucite crystals up to 1 μm in size evenly distributed in the volume of the material that allows for high strength characteristics of the materials.

Thus, the flexural strength of the material strengthened with leucite is higher than 120 MPa. Adding enstatite to leucite-containing glass-ceramics allows to increase the fracture toughness index to 3.5–4.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [8], and bioactive glass increases the ability to regenerate bone tissue [9].

Machined glass-ceramic materials (GCM) based on mica containing fluorophlogopite ($\text{K}_{1-x}\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_y[(\text{A},\text{B})_{1+z}\text{Si}_{3+z}\text{O}_{10+w}]\text{F}_{2-w}$) are known to provide dental prostheses with fluorescent properties similar to natural teeth. A unique variety of these glass-ceramics was developed within the $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--F}$ system and subsequently marketed under the brand name Macor [10].

The flexural strength of this material is 120–150 MPa, which, combined with high adhesion to hard tooth tissues, is quite sufficient for the manufacture of onlays, veneers or crowns of chewing teeth, but is insufficient for the manufacture of all-ceramic bridges.

One of the most effective commercial materials in dentistry, which has found a wide range of applications in the production of veneers, crowns and fixed dentures up to three units long, is glass-ceramics based on lithium disilicate (LS_2). These dental materials, which can be obtained using traditional glass production technologies and energy-saving technologies (sol-gel) [11], demonstrate high flexural strength of 300–400 MPa, high fracture toughness of 2.8–3.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, hardness similar to natural teeth, and high chemical resistance.

The commercial IPS Empress© material paved the way for the growing success of LS_2 GSM in dentistry. The subsequent technical revolution allowed the transition from the pressed IPS e.max©

Press to the computer-aided design/manufacturing (CAD/CAM) IPS e.max® CAD (Fig. 1) [12]. The ability to be easily milled (in the partially crystallized state, materials containing lithium metasilicate crystals) is also crucial, as it simplifies the fabrication methods of the prosthesis and allows for delocalization of production.

The authors [13] improved the composition of IPS e.max CAD, which is as follows: 57–80% SiO₂, 11–19% Li₂O, 0–13% K₂O, 0–11% P₂O₅, 0–8% ZrO₂–ZnO, 0–5% Al₂O₃, 0–5% MgO, and colouring oxides and obtained a new glass named LSM CAD. The composition consists of 50–60% SiO₂, 20–30% Li₂O, 0–10% K₂O, 0–10% P₂O₅, 0–5% CaO, 0–5% BaO, 0–5% Al₂O₃, 0–5% MgO, and 0–5% Sb₂O₃. Four distinct nucleation heat treatments were performed: T_1 (500°C, 90 min), T_2 (500°C, 180 min), T_3 (500°C, 360 min), and T_4 (480°C, 360 min). The T_2 and T_4 GCM demonstrated the best properties in comparison to the control group. Notably, although their crystallized fraction was relatively small at approximately 57%, they achieved a hardness ranging from 5.6 to 6.0 GPa, a value that is both adequate and statistically comparable to that of the control group. The same groups achieved BFS values ranging from 270 to 448 MPa and from 346 to 640 MPa. The mechanical properties of the material under investigation were effectively enhanced by adjusting the nucleation temperature and duration, resulting in values that are comparable to, though not exceeding, the flexural strength of the commercial dental GCM IPS e.max CAD, which is 360 MPa, and a Vickers hardness of 5.8 GPa.

Along with the advantages of using GCM as dental prostheses, a significant problem of all commercial glass materials for dental purposes is the low stress intensity coefficient $K_{IC} = 1.39\text{--}2.18$ MPa·m^{1/2} (Table 1), which significantly affects the duration of their operation under variable loads.

The authors of [14] developed high-strength GCM based on LS₂ with the marking SL 9-DTs-5, which is strengthened by introducing 5 wt.% of yttrium-stabilized zirconium oxide and transparent GCM with marking SL 12-Z strengthened by ion-exchange treatment in NaNO₃ vapours ($T = 550^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ h), which were obtained under conditions of low-temperature short-term heat treatment (SL 9-DTs-5: stage I—600°C, 2 h; stage II—900°C, 1.5 h; SL 12-Z: stage I—630°C, 0.5 h; stage II—850°C, 0.08 h).

The developed GCM were characterized by the presence of a finely dispersed oriented interlocking structure of the material with the presence of high-strength crystalline phases LS₂ in an amount of 50–85 vol.% and adjustable light transmittance (T) and high mechanical properties (Table 2).

The increase in the crack resistance index for these materials is explained by the formation of nanoscale structure and crack block-

TABLE 2. Characteristics of phase composition and properties of natural teeth and LS₂-based materials [2, 14–18].

Marking	Characteristics of the main crystalline phases		Properties					
	Type	Content, vol. %	<i>HV</i> , GPa	<i>K_{IC}</i> , MPa·m ^{1/2}	<i>E</i> , GPa	$\alpha \cdot 10^7$, deg ⁻¹	ρ , g/cm ³	<i>T</i> , °C
Tooth enamel	Dihydroxyapatite, calcium carbonate, calcium fluoride, magnesium phosphate	95.0–97.0	3.30–7.00	1.12–1.35	75–130	—	—	—
IPS e.max CAD	LS ₂	64.5	5.80	2.25	95	105	—	—
SL 12-Z	LS ₂ , β -SP	50.0	11.50	3.25	315	90	2380	—
SL 9-DTs-5	LS ₂ , ZrO ₂	85.0	8.86	12.00	380	63	2450	70

ing due to the structural rearrangement of the material during forming. Research indicates that a specific crystallographic orientation of LS₂ crystals contributes to a reduction in the variability of the material's elastic properties. This orientation results in an elastic modulus reaching up to 307 GPa, a compressive strength of 650 MPa, and an impact strength of as much as 5.5 kJ/mI. It was demonstrated that the formation of a closed-form mesh block structure by 0.4 μ m-LS₂ lamellar crystals results in a material with exceptional strength characteristics. Additionally, this material exhibits transparency within the visible light spectrum, enabling its application as a foundational component for the creation of transparent bulletproof pyroceramics, which can effectively protect the optical devices used in military equipment [15]. However, the developed materials are characterized by increased hardness and modulus of elasticity (Table 2), which does not correspond to such characteristics for natural teeth [16–18]. The low crack resistance of teeth is compensated by the presence of collagen both in their composition and when attaching them to the periodontium [19].

The increase in the crack resistance index for these materials is explained by the formation of nanoscale structure and crack blocking due to the structural rearrangement of the material during forming. Research indicates that a specific crystallographic orientation of LS₂ crystals contributes to a reduction in the variability of

the materials' elastic properties. This orientation results in an elastic modulus reaching up to 307 GPa, a compressive strength of 650 MPa, and an impact strength of as much as 5.5 kJ/mI. It was demonstrated that the formation of a closed-form mesh block structure by 0.4 μm LS_2 lamellar crystals results in a material with exceptional strength characteristics. Additionally, this material exhibits transparency within the visible light spectrum, enabling its application as a foundational component for the creation of transparent bulletproof pyroceramics, which can effectively protect the optical devices used in military equipment [15]. However, the developed materials are characterized by increased hardness and modulus of elasticity (Table 2), which does not correspond to such characteristics for natural teeth [16–18]. The low crack resistance of teeth is compensated by the presence of collagen both in their composition and when attaching them to the periodontium [19].

Therefore, the current task in creating a new type of glass-ceramic material for dental prosthetics is to ensure that their physicochemical properties match those of natural teeth and provide their long-term operation. This problem can be solved by developing nanostructured GCM based on lithium disilicate with increased fracture toughness under conditions of low-temperature rapid heat treatment.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. Setting the Aim and Research Methodology

The aim of the work is to study the structure formation of lithium-silicate glasses during the nucleation and crystal growth under conditions of rapid low-temperature heat treatment.

The study of phase transformations in glasses and the establishment of their heat treatment temperatures were carried out using electron microscopy (SEM Tesla 3 LMU with a resolution of 1 nm). The stress intensity coefficient of materials, K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$], was determined by the calculation method [20], which was based on the measurement of the hardness of samples using a PMT-3.

2.2. Substantiation of the Choice of Compositions and Synthesis of Glasses for Obtaining Glass-Ceramic Materials

The selection of synthesis criteria is an important stage in predicting the composition of the initial glass matrix, which will provide the necessary performance properties of the glass-ceramic material in accordance with DIN EN ISO 13485.

Achieving the required mechanical and chemical properties of GCM for dentistry can be provided by forming a sitalized nano- and submicron structure of the glass matrix during heat treatment under the following conditions.

1. Fine-dispersed volume crystallization of glass under conditions of a three-stage low-temperature ($< 800^{\circ}\text{C}$) rapid (< 1.5 h) heat-treatment regime due to:

— design of compositions based on lithium silicate glasses in the area of metastable liquation by the spinodal mechanism and crystallization of LS_2 ;

— ensuring the formation of stoichiometric groups $[\text{SiO}_4]^{4-}$ at a mass ratio of $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O} = 4.0$ to obtain a glass melt with a viscosity of more than 10^8 Pa·s for the formation of a significant number of lithium metasilicate nuclei;

— formation of a nanoscale sitalized structure with the formation of dendritic LS_2 crystals in a glass melt with a viscosity of more than 10^9 Pa·s.

2. Providing simultaneously a chemical and crack-resistant structure of the material with adjustable light transmission indicators by means of following phenomena and properties:

— a defined composition and content of the crystalline (80%) and chemically resistant glass phase;

— a specified content of particle sizes smaller than the wavelength in the visible part of the spectrum;

— correspondence of the refractive indices of the crystalline and glass phases;

— adjustment of optical scattering by changing the parameters of the heat treatment.

To obtain the glass-ceramic material, the previously synthesized SL-6 glass [20] was chosen with the following components, wt.%: Li_2O —15.0, LiF —2.5, $\Sigma(\text{MgO}, \text{ZnO})$ —4.0, $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ —5.0, $\Sigma(\text{CeO}_2, \text{MnO}_2)$ —2.5, $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3)$ —7.0, La_2O_3 —2.0, P_2O_5 —2.0, SiO_2 —60.0, and $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4$. The glass was synthesized under low-temperature melting conditions at a temperature of 1240°C .

To ensure the formation of hydroxyapatite (HA) crystals along with LS_2 , $\text{CaO} = 8$ wt.% and $\text{P}_2\text{O}_5 = 5$ wt.% were added to the composition of SL 6 due to the exclusion of MnO_2 , a decrease in the content of glass-forming components (Al_2O_3 , B_2O_3) and oxides of RO and RO_2 group modifiers.

To ensure the formation of a significant number of nuclei, as a prerequisite for the formation of a fine-crystalline structure of the material, the ratio of crystallization catalysts $\text{TiO}_2/\text{ZnO} = 0.5$ –1.0 was adjusted.

Experimental glasses SL 6.1 and SL 6.2 were obtained under identical melting conditions at temperatures of 1200 – 1250°C .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Study of the Crystallization Character of Experimental Glasses during Heat Treatment

Studies of the crystallization character of the experimental glasses allowed us to establish a significant difference in the temperatures of appearance and growth of crystalline phases and their content. For the experimental glasses SL 6.1 and SL 6.2, a shift in the appearance of the first crystalline phase to the temperature range of 550°C is observed, which is a consequence of the phase separation at

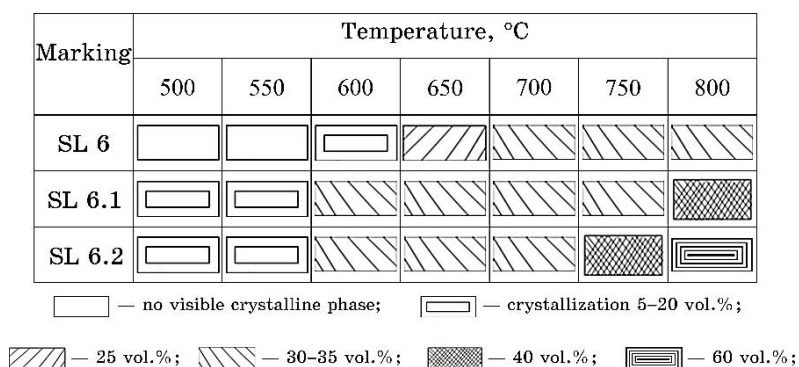


Fig. 2. Crystallization ability of experimental glasses after their heat treatment.

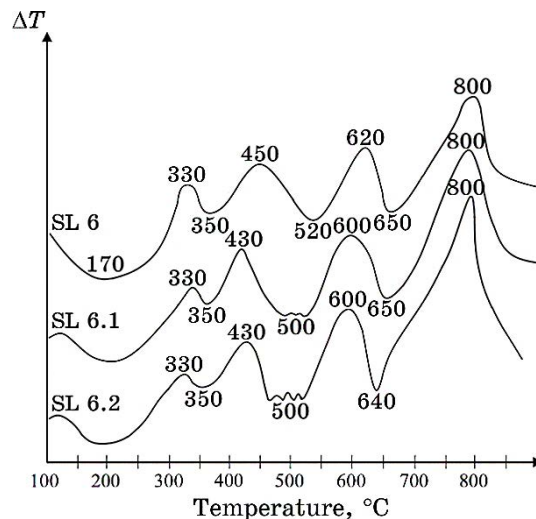


Fig. 3. Thermograms of experimental glasses.

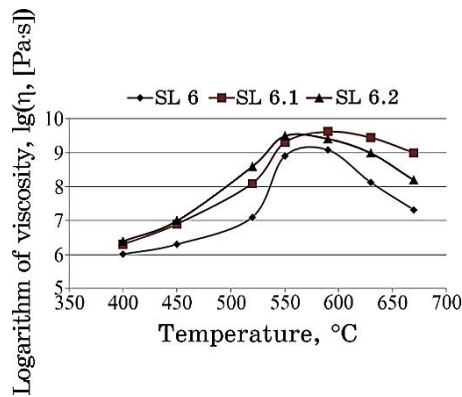


Fig. 4. Viscosity of experimental glasses.

500°C, which manifests itself as opalescence during prolonged exposure in a gradient furnace (Fig. 2) and is confirmed on the DTA curves as a slight alternating change in the slope of the curve in the temperature range of about 500°C (Fig. 3).

A characteristic feature of all the experimental glasses is an anomalous increase in viscosity within the glass-transition interval T_g-T_f (450–520°C), which is associated with the metastable liquation, which occurs under conditions of increased viscosity, and the formation of fluctuations. It is precisely due to the high viscosity of the glass that the formation of a developed droplet double-frame structure is observed in a short time (Fig. 4). Lowering the temperature to 620°C, at which an increase in crystallization viscosity $\eta > 10^9$ Pa·s is observed for the experimental glasses, leads to the fact that the glass automatically ‘chooses’ first those metastable crystalline phases that are most easily wetted by it and, as a result, are most strongly bound to it. The increase in viscosity for SL 6.2 glass when the temperature is lowered to 550°C allows for the intensification of the formation of nucleators for the growth of lithium metasilicate crystals, which are the basis for the subsequent crystallization of LS₂. In order to determine the optimal temperature of heat treatment for the formation of the dendritic structure of glass, the character of the formation of nuclei was investigated.

3.2. Study of the Formation Features of the Dendritic Structure of Experimental Glass at the Initial Stages

Dendrites are observed in a variety of crystalline materials, including snow minerals, casting alloys, chemicals, superalloys, and glass. These structures typically arise from diffusion-limited crystal

growth, resulting in intricate and often aesthetically pleasing tree-like formations. The theoretical frameworks, which describe dendritic growth, usually integrate principles of transport theory, encompassing heat conduction, melt convection, and species' diffusion, *i.e.*, areas, which are well established in the scientific community. In contrast, the microscopic interfacial phenomena involved, such as capillarity, molecular interface attachment, and viscosity-limited melt mobility, continue to be subjects of active research within the field of materials science.

A necessary condition for a strengthened crack-resistant structure is to ensure the dendritic crystallization in the glass structure by forming crystallites of a dendritic structure due to the attachment of atoms from the melt to the surface of the nucleus. In this case, the areas of the surface with a dense packing of atoms move into the melt at a lower speed than the areas of the surface with a low packing density. The shape of the crystal-melt interface depends on the temperature gradient near the crystallization front.

The dendritic structure is formed during accelerated or limited crystallization under non-equilibrium conditions, when the edges or vertices of the skeletal crystal are split according to certain laws [21, 22]. As a result, the crystalline structure of the object loses its initial integrity, and crystallographically ordered subunits appear.

The authors [15] studied the mechanism of dendritic crystal formation, the precursors of which branch and grow in the direction of the most intense mass transfer. Figure 5 shows the formation of the initial crystal based on the organization of the glass nanostructure (Fig. 5, *a*), the formation of spherulite groups according to crystallographic patterns (Fig. 5, *b*), the development from it of a LS_2 crystal of a clear pseudo-cubic habit in the form of crossed needles (Fig. 5, *c*) and the formation of a dendrite on its basis (Fig. 5, *d*).

To investigate the formation of LS_2 crystals in the structure of the experimental glass SL 6.2 during heat treatment, an area free from hydroxyapatite crystals was selected. According to the results of the study, the transformation of crystallization nuclei (Fig. 6, *a*), which were formed during glass melting, into spherocrystalline dendrites (Fig. 6, *b*) formed by branched dissymmetric spherocrystalline structures—spheroidolites, which form a unidirectional layered structure (Fig. 6, *c*) with the subsequent formation of LS_2 (Fig. 6, *d*).

This determines the possibility of further combining nanoscale spherulites into separate groups that interlock and determine the direction of dendrite crystallization. Dendrite formation occurs due to the intense release of latent heat of crystallization at the crystal boundary and a significantly supercooled glass melt, when a negative temperature gradient occurs that changes the mechanism of

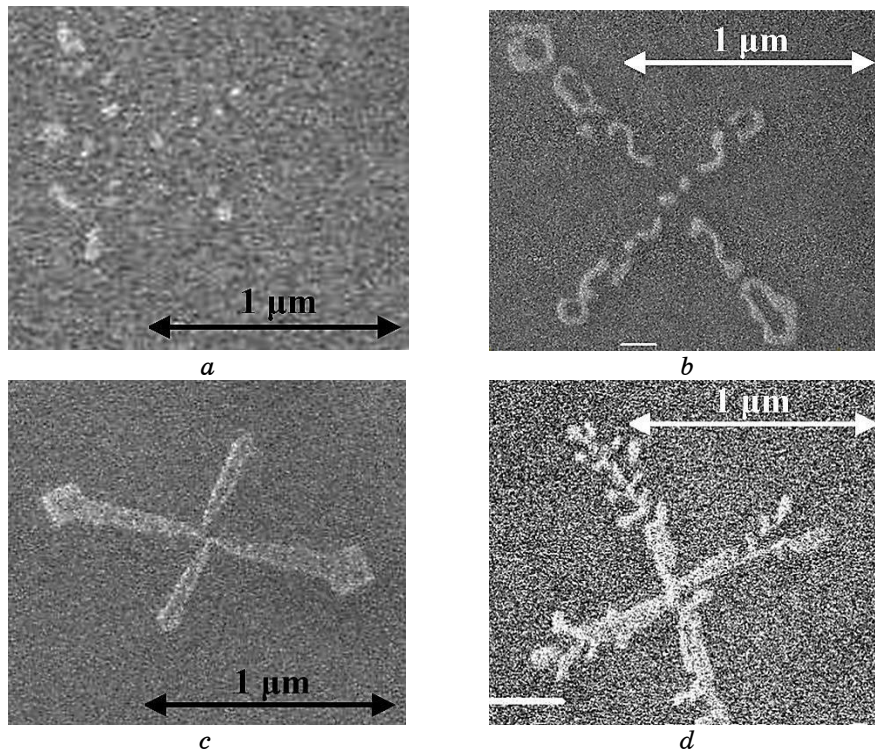


Fig. 5. Micrographs of LS_2 crystal formation in the structure of GCM [15] after melting (a) and after heat treatment at: (b) 630°C, (c) 820°C, (d) 850°C.

crystal growth. The further away from the boundary, the greater the melt supercooling. Therefore, any bulge on the surface of the nucleus falls into a zone of greater supercooling and grows deeper into the melt faster than flat surface areas, forming the primary elongated crystal axis.

An important condition for the effective limitation of crystal size by inhibiting the growth of spherulites at elevated temperatures is to ensure the phase separation of glass at high viscosity, which occurs in the region of 550°C. The tendency to phase separation is already evident after glass melting: nanoinhomogeneities of the structure, which are formed on the base of sybotaxic groups of crystals, are located in a directional manner in accordance with the crystallization front (Fig. 6, a). This determines the possibility of further combining nanoscale spherulites into separate groups that interlock and determine the direction of dendrite crystallization. Dendrite formation occurs due to the intense release of latent heat of crystallization at the crystal boundary and a significantly super-

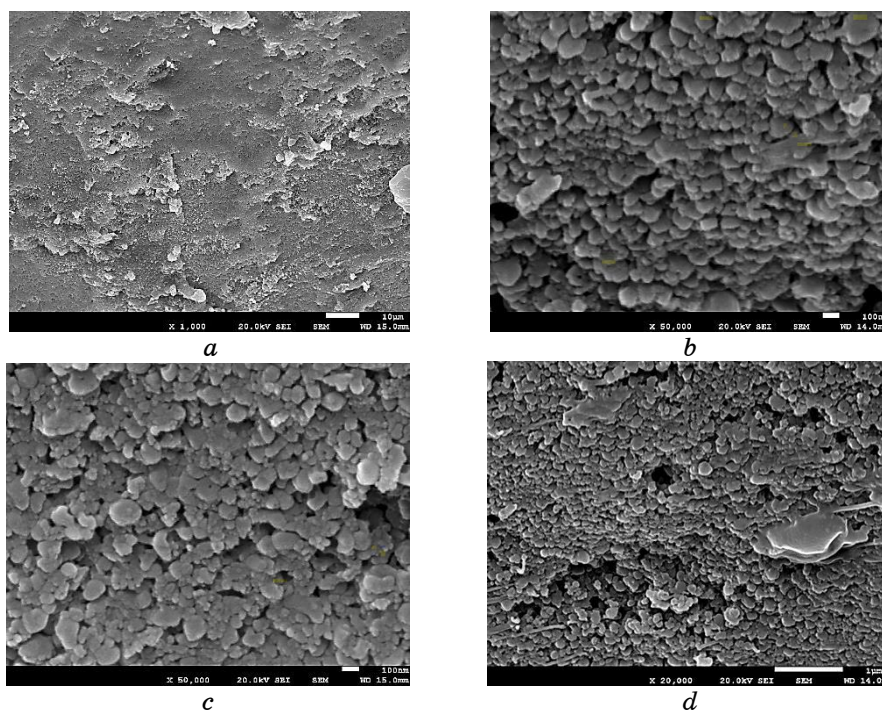


Fig. 6. Photomicrographs of experimental glass SL 6.2 after melting (a) and after heat treatment at: (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 800°C.

cooled glass melt, when a negative temperature gradient occurs that changes the mechanism of crystal growth. The further away from the boundary, the greater the melt supercooling. Therefore, any bulge on the surface of the nucleus falls into a zone of greater supercooling and grows deeper into the melt faster than flat surface areas, forming the primary elongated crystal axis.

Formation of dendritic nano- and submicron structure of GCM based on lithium disilicate is determined by the possibility of following phenomena and properties:

- the metastable phase separation in the nucleation region ($T = 550^{\circ}\text{C}$);
- high viscosity $\eta > 10^9$ Pa·s in the area of nucleation and crystal growth;
- ensuring self-organization of the spherulite structure ($T = 600^{\circ}\text{C}$);
- the formation of a branched layered dendritic structure with a crystal size of 0.4–1.0 μm ($T = 800^{\circ}\text{C}$).

Taking into account the studies of the crystallization ability, the following heat treatment regime was chosen: annealing—430°C, 30

TABLE 3. Characteristics of the phase composition and properties of the developed GCM.

Marking	Characteristics of crystalline phases		Properties			
	type	content, vol.%	HV , GPa	K_{IC} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	E , GPa	ρ , g/cm^3
SL 6	LS_2 β -SP	80	8.28	3.00	93	2400
SL 6.1	LS_2 HA	80	7.50	3.50	100	2350
SL 6.2	LS_2 HA	80	7.50	5.00	130	2350

min; firing at I stage—600°C, 30 min, at II stage—800°C, 30 min.

3.3. Study of the Properties GCM

The optimized GCM SL 6.1 and SL 6.2 are characterized by increased fracture toughness (Table 3), which can significantly increase its service life by means of the reinforcement of the sitalized nanomaterial and the ability to self-heal *in vivo*, which is typical for biomimetic materials [23].

Reduced indicators of density and hardness, modulus of elasticity make it possible to bring the properties of the developed materials closer to those of natural teeth (Tables 2, 3). A decrease in the heat resistance of the developed materials in comparison with IPS e.max CAD (Table 2) eliminates the cracking of the material during its heat treatment, and an increase in chemical resistance ensures its durability.

4. CONCLUSIONS

The main types of dental materials and the features of their application were analysed with regard to their properties. The prospects for the use of GCM have been established, given their high operational properties, manufacturability and reduced cost compared to ceramic dental prostheses. The advantages of using GCM based on LS_2 and ways to improve their structure and properties have been determined, as well as the main criteria for ensuring the sitalized nano- and submicron structure of the glass matrix under conditions of low-temperature heat treatment in order to form a strengthened chemically resistant structure of the material with increased fracture toughness and adjustable light transmission indicators. The composition of lithium silicate glasses with a ratio of $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4$ was developed and modified by adding $\text{CaO} = 8 \text{ wt.}\%$ and $\text{P}_2\text{O}_5 = 5$

wt.% due to the exclusion of MnO_2 , reducing the content of glass-forming components (Al_2O_3 , B_2O_3) and oxides of RO and RO_2 group and the ratio of crystallization catalysts $\text{TiO}_2/\text{ZnO} = 0.5\text{--}1.0$ is ensured for the formation of a fine-crystalline structure of the material. The mechanism of phase formation in glasses has been determined, which consists in the formation of a sintered nanostructure of glass due to intensive self-organization of spherulites and the formation of lithium metasilicate nucleators (550°C , $\eta = 10^{9.5}$ Pa·s) with a size of 50–100 nm, the growth of which is limited due to the phase separation of the glass; the formation of spherocrystalline dendrites of lithium metasilicate (600°C) with the subsequent formation of a branched layered dendritic structure of LS_2 crystals with a size of 0.4–1.0 μm ($T = 800^\circ\text{C}$) against the background of dense packing of spherulites. The formation of a dissipative structure at the initial stages of nucleation allows for accelerated sinterization under conditions of limiting crystal size growth.

Technological parameters for obtaining strengthened GCM based on lithium disilicate for dental purposes (annealing— 450°C , 30 min; firing— 600°C , 30 min; 800°C , 30 min) necessary for the formation of a fine-crystalline interlocked nanostructure with the presence of the main crystalline phase of LS_2 with a total content crystalline phases of 80 vol.% have been determined.

According to the results of the conducted studies, the possibility of obtaining competitive dental materials in accordance with DIN EN ISO 13485 with increased fracture toughness $K_{\text{IC}} = 5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ has been established.

REFERENCES

1. L. Vaiani, A. Boccaccio, A. E. Uva, G. Palumbo, A. Piccininni, P. Guglielmi, S. Cantore, L. Santacroce, I. A. Charitos, and A. Ballini, *J. Funct. Biomater.*, **14**, No. 3: 146 (2023); <https://doi.org/10.3390/jfb14030146>
2. H. Y. Shi, R. Pang, J. Yang, D. Fan, H. Cai, H. B. Jiang, J. Han, E. S. Lee, and Y. Sun, *Biomed. Res. Int.*, **2022**, No. 1: 8451445 (2022); <https://doi.org/10.1155/2022/8451445>
3. A. Warreth and Y. Elkareimi, *Saudi Dent. J.*, **32**, No. 8: 365 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2020.05.004>
4. C. G. Soubelet, C. A. Grillo, G. Suárez, and F. M. Stabile, *Ceram. Int.*, **50**, No. 9, Pt. A: 14347 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.346>
5. S. Kongkiatkamon, D. Rokaya, S. Kengtanyakich, and C. Peampring, *Peer J.*, **11**, No. 2: e15669 (2023); <https://doi.org/10.7717/peerj.15669>
6. S. Ban, *Materials*, **14**, No. 17: 4879 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14174879>
7. S. Ahmed, M. Zhang, V. Koval, L. Zou, Z. Shen, R. Chen, B. Yang, and H. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, No. 2: 1106 (2022); <https://doi.org/10.1111/jace.18139>

8. G. A. Khater and E. M. Safwat, *J. Non-Cryst. Solids*, **563**: 120810 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120810>
9. M. S. Dahiya, V. K. Tomer, and S. Duhan, *Woodhead Publishing Series in Biomaterials Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry* (Eds. A. M. Asiri, Inamuddin, and A. Mohammad) (Woodhead Publishing: 2019), p. 1–25; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.00001-8>
10. F. Soleimani, H. A. Babaei, and M. Soleimani, *Ceram. Int.*, **48**, No. 15: 22545 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.172>
11. K. Li, H. Kou, and C. Ning, *J. Non-Cryst. Solids*, **552**: 120443 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120443>
12. S. Brandt, A. Winter, H.-C. Lauer, F. Kollmar, S.-J. Portscher-Kim, and G. E. Romanos, *Materials*, **12**, No. 3: 462 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12030462>
13. B. de F. Vallerini, L. D. Silva, M. de O. C. Villas-Bôas, O. P. Filho, E. D. Zanutto, and L. A. P. Pinelli, *Ceram. Int.*, **50**, No. 1: 188 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.093>
14. O. V. Savvova, G. K. Voronov, V. L. Topchiy, and Yu. O. Smyrnova, *Chemistry & Chemical Technology*, **12**, No. 3: 391 (2018); <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.391>
15. O. V. Savvova, V. L. Topchiy, O. V. Babich, and R. O. Belyakov, *Strength. Mater.*, **50**, No. 2: 874 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11223-019-00034-3>
16. Y. R. Zhang, W. Du, X. D. Zhou, and H. Y. Yu, *Int. J. Oral. Sci.*, **6**, No. 2: 61 (2014); <https://doi.org/10.1038/ijos.2014.21>
17. K. Chu, C. Zhao, and F. Ren, *Biosurface and Biotribology*, **7**, No. 4: 228 (2021); <https://doi.org/10.1049/bsb2.12022>
18. K. Sarna-Boś, K. Skic, P. Boguta, A. Adamczuk, M. Vodanovic, and R. Chałas, *Micron*, **172**: 103485 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.micron.2023.103485>
19. S. P. Ho, S. J. Marshall, M. I. Ryder, and G. W. Marshall, *Biomaterials*, **28**, No. 35: 5238 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.08.031>
20. O. Savvova, O. Babich, M. Kuriakin, A. Grivtsova, and V. Topchiy, *Functional Material*, **24**, No. 3: 1 (2017); <https://doi.org/10.15407/fm24.02.311>
21. M. E. Glicksman, *Handbook of Crystal Growth* (Eds. T. Nishinaga) (Waltham, MA, USA: 2015), p. 669; <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00016-2>
22. A. Ayyagari, V. Hasannaeimi, H. Arora, and S. Mukherjee, *Sci. Rep.*, **8**: 906 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19488-7>
23. S. Hossain and N. M. Ravindra, *TMS-2019 148th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings* (2019), p. 1643; https://doi.org/10.1007/978-3-030-05861-6_153

PACS numbers: 61.46.Bc, 71.15.Mb, 73.22.-f, 81.05.Zx, 82.45.Yz, 82.47.Aa

***In Situ* Solid-State Hybrid Lithium-Ion (Boron, Aluminium, Gallium) Batteries with Efficient Energy Density Realized by a Simulated Anode of Silicon–Germanium Oxide Nanocomposite**

Fatemeh Mollaamin

*Department of Biomedical Engineering,
Faculty of Engineering and Architecture,
Kastamonu University,
Kastamonu, Turkey*

As the energy density of commercial lithium (Li) ion batteries with graphite anode is low, a hybrid alloy of [Li-ion/boron (B), aluminium (Al), gallium (Ga)] battery is figured out by a simulated anode of germanium–silicon oxide (GeOSiO) and tin–silicon oxide (SnOSiO) nanoclusters. To be specific, a scalable simulated method is developed to fabricate the hybrid alloy of (GeOSiO) and (SnOSiO) nanoclusters, which acts as a smart anode nanocomposite for Li-ion intercalation and subsequent metalloid/metal of boron, aluminium and gallium due to the elevated lithiophilicity and efficient ion-conducting path. (GeOSiO) and (SnOSiO) nanoclusters have been designed and characterized as the electrodes for hybrid Li-ion batteries (LIBs) due to forming [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters. In this work, the metalloid/metal elements of third group have been studied in hybrid LiB-, LiAl-, LiGa-ion batteries through using computational approaches due to density-state analysis of charge-density differences (CDD), total density of state (TDOS), electron-localization function (ELF). Higher Ge/Sn to Si content can increase battery capacity for energy storage compared to net Li-ion batteries and might improve the rate performances by enhancing electrical conductivity. Besides, (GeOSiO) and (SnOSiO) anode materials may advance cycling consistency by excluding electrode decline and augments the capacity owing to higher surface capacitive impacts. To be specific, a scalable method is developed to fabricate the nanocomposite, which acts as a simulated anode for Li-ion intercalation and subsequent Li–metal/metalloid alloys owing to the enhanced lithiophilicity and sufficient ion-conducting pathways.

Оскільки густина енергії комерційних Літій-йонних акумуляторів (Li) з графітовою анодою є низькою, гібридний стоп [Літій+Бор (B), Алюміній (Al), Галій (Ga)]-йонного акумулятора було розраховано за допомо-

гою моделювання аноди з нанокластерів оксид Германію–оксид Силіцію (GeO–SiO) та оксид Стануму–оксид Силіцію (SnOSiO). Зокрема, розроблено масштабований метод моделювання для виготовлення гібридного стопу нанокластерів (GeOSiO) та (SnOSiO), який діє як розумний анодний нанокомпозит для інтеркаляції йонів Літію та у подальшому металоїдів/металів (Бору, Алюмінію та Галію) завдяки підвищеній літіофільності й ефективному шляху йонної провідності. Нанокластери (GeOSiO) та (SnOSiO) було розроблено й охарактеризовано як електроди для гібридних Літій-йонних акумуляторів (LIB) завдяки утворенню нанокластерів [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)] та [LiGa(SnOSiO)]. У цій роботі досліджуються металоїдні/металічні елементи третьої групи в гібридних LiB-, LiAl-, LiGa-йонних акумуляторах за допомогою обчислювальних підходів, що ґрунтуються на аналізі різниць густин заряду (CDD), повних густин стану (TDOS), функцій локалізації електронів (ELF). Більш високий вміст Ge/Sn порівняно з Si може збільшити ємність акумулятора для накопичення енергії порівняно з чистими Літій-йонними акумуляторами та поліпшити швидкість заряду за рахунок підвищення електропровідності. Крім того, анодні матеріали (GeOSiO) та (SnOSiO) можуть поліпшити циклічну стабільність, виключаючи виснаження електроди та збільшуючи ємність завдяки вищим поверхневим ємнісним впливам. Розроблено масштабований метод виготовлення нанокомпозиту, який діє як імітована анода для інтеркаляції йонів Літію й у подальшому стопів літію+металоїд/метал завдяки підвищеній літіофільності й достатній кількості шляхів провідності йонів.

Key words: nanocomposites, hybrid lithium/third-group ions' batteries, energy-saving, density of states, electrical conductivity.

Ключові слова: нанокомпозити, гібридні батареї літій–йони третьої групи, енергозбереження, густина станів, електропровідність.

(Received 12 June, 2025)

1. INTRODUCTION

It is relevant to remark that Si-based inorganic compounds have been extensively examined for lithium-ion batteries (LIBs) [1]. Similarly, although Si-based polymer-derived ceramics (PDCs) have already been investigated as electrodes in rechargeable LIBs [2], there are no results to discover their potential for magnesium-ion batteries (MIBs). One hopping anode material for LIBs is silicon (Si), with a theoretical capacity nearly ten times that of graphite [3]. However, the usage of Si-anodes remains moderate because of magnificent volume expansion and pulverization during battery cycling, conducting to structural deterioration and poor performance stability [1]. The extracted polymers from ceramics, especially with silicon backbone, might be a supreme candidate to modify the mentioned

concerns [2]. Therefore, SiOC with Si tetrahedrally co-ordinated to O and C has already been studied as electrodes in rechargeable lithium-ion batteries [4–7]. Moreover, Sn-containing SiOC/Sn nanobeads are synthesized with various C/Sn elements and examined as electrodes for Mg-ion batteries [8].

Owing to low electrical conductivity, additives such as tin (Sn) are provided to ameliorate the cycling consistency, rate performance of SiOC electrodes and reversible capacity [9, 10]. It should also be underlined that, like silicon electrodes, metallic tin electrodes endure severe volume expansion and particle association, conducting to poor cycling consistency [11]. Therefore, SiOC ceramics are appropriate active matrices to buffer volume alteration and density of tin during battery cycling [12–15].

Lately, the carbide hybrid nanomaterials of Si-, Ge-, and Sn have been proposed as occupied H₂-capture substances [16–18]. Whereas the polarizability of Si is more than C atom, it is assumed that Si–C/Si nanosurface may append to compositions more intensely in hybrid to the pure C-nanostructures [19–21]. The previous investigations of energy-saving devices through H-adsorption have been tailored owing to DFT calculations with a semiconductor group of Si/Ge/Sn/Pb nanocarbidides [22], Mg–Al nanoalloy [23] and Al/C/Si doping of BN nanocomposite [24]. Nanomaterials with notable structures detect undertaking demands in the field of electrocatalysis, fuel cells, and energy-saving [25].

Recently, due to their unique electronic structures and hybrid forms, boron-based materials have been widely used in different lithium battery (LB) components, such as electrodes, electrolytes, separators, additives, and binders, to resolve these problems. Finally, some new strategies and perspectives on the application of boron in LB materials are proposed. Here, the aim is to provide a clear insight on the study of boron in energy storage materials and contribute to the promotion of further research in this area [26].

Because of the high capacity, natural abundance, and safety of aluminium (Al), the Al–Li alloy formed by combining it with lithium (Li) is an attractive anode material. So, the scientists proposed a new type of lithium battery that works in an open system and does not require sealing, the ‘Lithium–Aluminium’ soft pack battery (LAB). Compared to traditional lithium metal batteries (LMBs), their work demonstrated superior cycle stability, a safer operational environment, increased versatility in application scenarios, and reduced costs [27]. In addition, in a recent review, the developments on Ga-based LMs applied in LIBs have been discussed, including from the aspects of anodes, cathodes, and electrolytes [28].

The present investigation wants to delve into the feasibility of germanium–silicon oxide (GeOSiO) or tin–silicon oxide (SnOSiO)

nanocluster for B, Al, Ga-substitution with Li atom in [LiLi(GeOSiO)] or [LiLi(SnOSiO)] heterocluster and formation of [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters.

Therefore, it was analysed the physicochemical properties of mentioned heteroclusters of [LiLi(GeOSiO)], [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiLi(SnOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters. Regarding this context, (GeOSiO) or (SnOSiO) nanocluster was modelled with hybrid alkali metal of Li and third-group metalloid/metal of B/Al/Ga as cathode materials for comparison.

Following in-depth characterization, samples were measured for their performance correlated with chemical composition variations to legislate their potency for the first time in hybrid Li-batteries. Subsequently, the recent research progress on the application of B, Al, Ga in each component of the LB is summarized, aiming to understand the hybrid forms of B, Al, Ga and their potential for use in LB materials. Here, the aim is to provide a clear insight on the study of hybrid battery cells in energy storage materials and contribute to the promotion of further research in this area.

2. THEORY, MATERIALS AND COMPUTATION

Figure 1, *a–f* has shown hybrid lithium-(boron, aluminium, gallium) nanoclusters including [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters which can enhance energy-saving in [LiLi(GeOSiO)] or [LiLi(SnOSiO)] battery cells, transistors or other semiconducting devices.

In this investigation, the computations have been launched by Coulomb-attenuating method-(Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr) [CAM–B3LYP–D3] level of theory. Figure 1, *a–f* indicates the status of producing [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters from [LiLi(GeOSiO)] or [LiLi(SnOSiO)] after Li-replacement with B, Al, Ga elements.

The analysis of Bader charge parameter [29] has been illustrated for [LiLi(GeOSiO)], [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiLi(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters (Fig. 1, *a–f*) due to Gaussian 16 revision C.01 computational software [30] and GaussView 6.1 graphical program [31]. The applied basis sets for theoretical optimization of [LiLi(GeOSiO)], [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiLi(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters have been supported by LANL2DZ and 6–311+G (*d, p*).

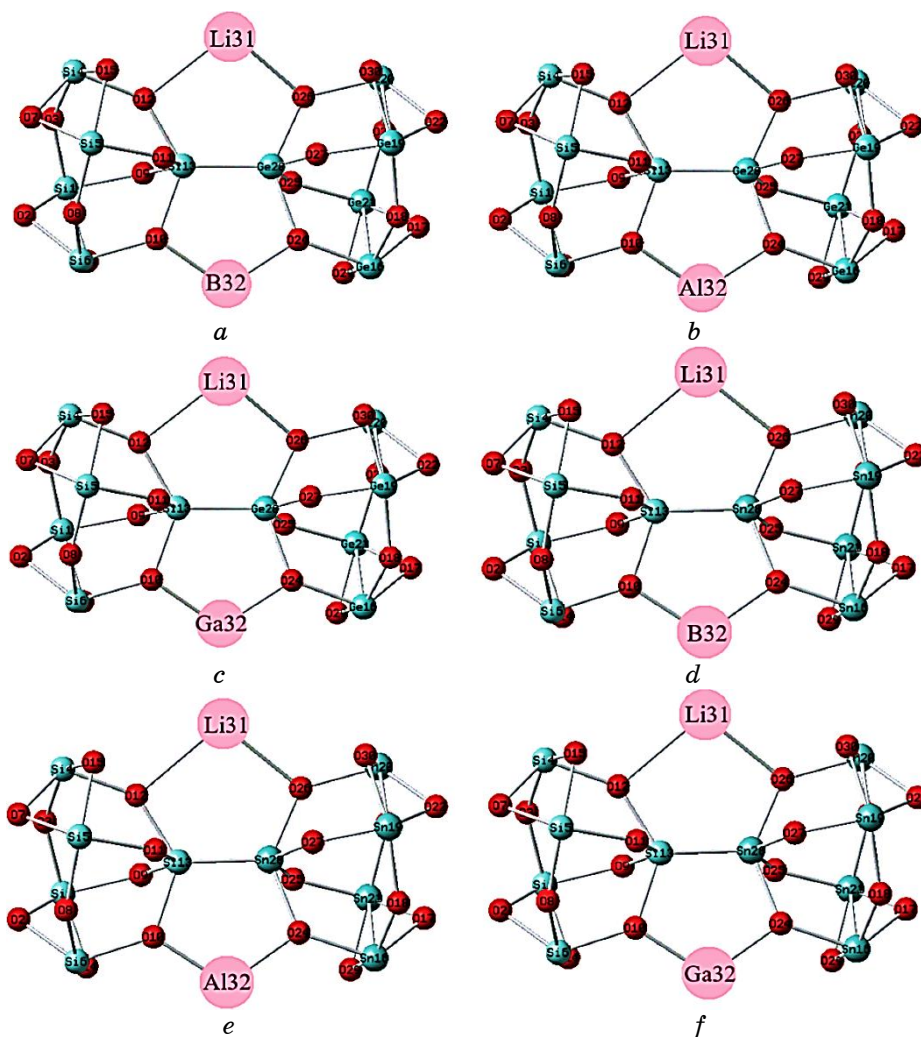


Fig. 1. Substituting of B, Al, Ga elements with Li element in [LiLi(GeOSiO)] or [LiLi(SnOSiO)] nanocluster and formation of (a) [LiB(GeOSiO)], (b) [LiAl(GeOSiO)], (c) [LiGa(GeOSiO)], (d).

One of the most significant advantages of applying (Ge/Sn)-containing SiO nanocluster as anodes/cathodes in lithium batteries is they provide several potential B/Al/Ga ion storage ways in a stable (GeOSiO) or (GeOSiO) anode material, increased electrical conductivity from Ge/Sn and surface area from the nanocluster morphology. In this investigation, homogenously distributed germanium or tin elements can be immobilized in the SiO matrix, which prevents their tendency to form agglomeration under battery cy-

cling. The B/Al/Ga insertion might also result in the cleavage of some Si–O, Ge–O or Sn–O bonds in the (GeOSiO) or (GeOSiO) anode material and the expansion, providing favourable sites for the subsequent ion insertion in the network. At the same time, B/Al/Ga atoms could react rapidly with a metalloid germanium or metal tin, and possibly oxide of (GeOSiO) or (GeOSiO) to produce different hybrid LiB-, LiAl-, LiGa-based alloys of [LiB(GeOSiO)] (Fig. 1, *a*), [LiAl(GeOSiO)] (Fig. 1, *b*), [LiGa(GeOSiO)] (Fig. 1, *c*), [LiB(SnOSiO)] (Fig. 1, *d*), [LiAl(SnOSiO)] (Fig. 1, *e*), and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters (Fig. 1, *f*).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Charge Density Differences Analysis

In Figure 2, *a–c*, charge density differences (CDD) [32] have been shown for [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], and [LiGa(GeOSiO)] with the vibration in the range about -12 to $+7$ Bohr.

Moreover, the elements of O_2 , O_3 , O_7 – O_{12} , O_{14} , O_{15} , O_{17} , $O_{(18)}$, O_{22} – O_{27} , O_{29} , O_{30} from LiX-based ($X = B, Al, Ga$) alloys have displayed the vibration about -12 to $+8$ Bohr for [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters (Fig. 2, *d–f*).

The charge difference has been illustrated during substitution of Li atoms with B, Al or Ga in (GeOSiO) or (SnOSiO) nanocluster. Li-replacement by B, Al or Ga in [LiLi(GeOSiO)] with -1.631 coulomb produces [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], and [LiGa(GeOSiO)] with -1.601 , -1.559 , and -1.595 coulomb (Table 1). Moreover, Li-replacement by B, Al or Ga in [LiLi(SnOSiO)] with -1.785 coulomb builds [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] with -1.729 , -1.713 , and -1.716 coulomb (Table 2).

Regarding the amounts of charge distribution, functionalizing of B, Al, Ga atoms can augment the negative atomic charge of O_2 , O_3 , O_7 – O_{12} , O_{14} , O_{15} , O_{17} , $O_{(18)}$, O_{22} – O_{27} , O_{29} , O_{30} in [LiX(SnOSiO)] ($X = B, Al, Ga$) more than [LiX(GeOSiO)] ($X = B, Al, Ga$) complex.

In fact, [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] hybrid nanoclusters have displayed more output than [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)] and [LiGa(GeOSiO)] [32] for electron acceptance during Li-replacement (Tables 1 and 2).

3.2. Total Density of State

In isolated system (such as molecule), the energy levels are discrete, the concept of ‘density of state (DOS)’ is supposed to be completely valueless in this situation. Therefore, the ‘original total DOS

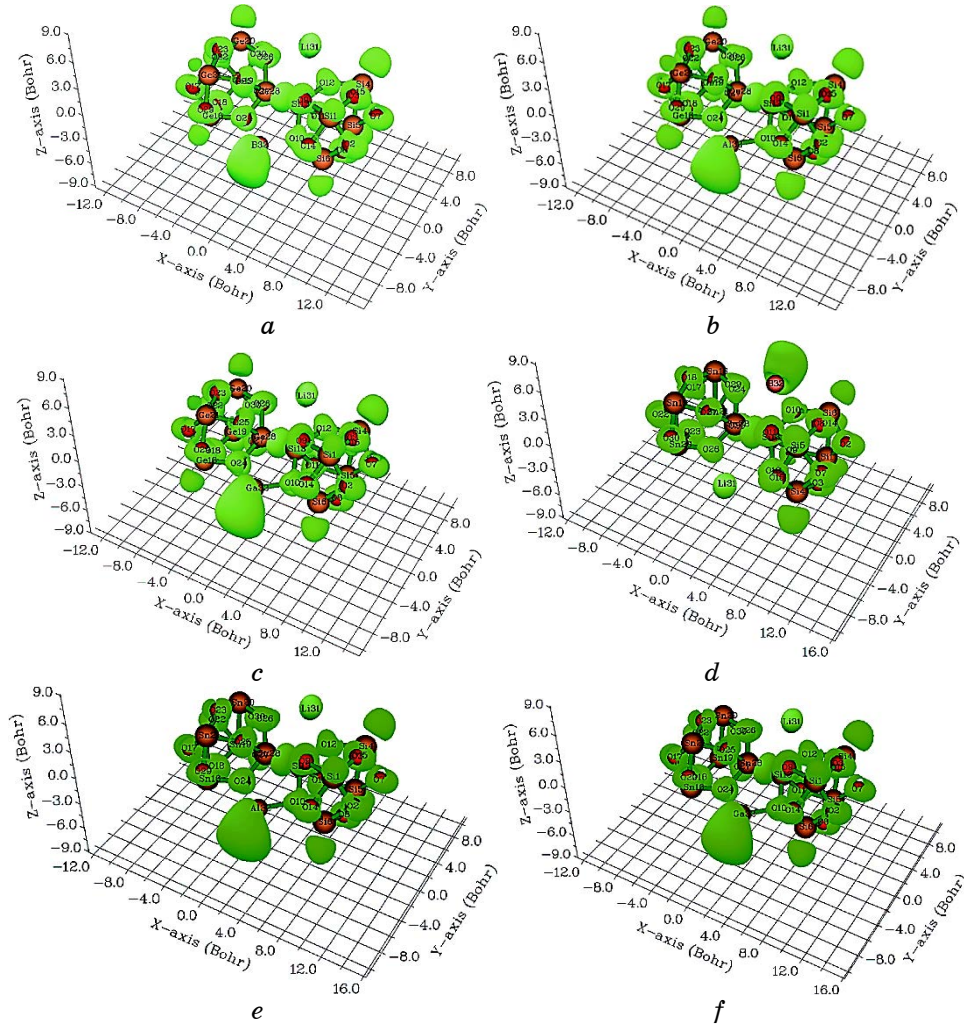


Fig. 2. CDD graphs for (a) [LiB(GeOSiO)], (b) [LiAl(GeOSiO)], (c) [LiGa(GeOSiO)], (d) [LiB(SnOSiO)], (e) [LiAl(SnOSiO)], and (f) [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters.

(TDOS)' of isolated system can be written as [33]:

$$\text{TDOS}(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i). \quad (1)$$

The normalized Gaussian function is defined as follows:

$$G(x) = \frac{1}{c\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2c^2}}, \text{ where } c = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}}. \quad (2)$$

‘*FWHM* (full width at half maximum)’ is an adjustable parameter in ‘Multiwfn’ [34, 35]. Furthermore, the curve maps of ‘broadened partial DOS (PDOS)’ and ‘overlap DOS (OPDOS)’ are valuable for visualizing orbital composition analysis, ‘PDOS function of

TABLE 1. The atomic charge [Q /coulomb] for [LiLi(GeOSiO)], [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)] and [LiGa(GeOSiO)] nanoclusters.

[LiLi(GeOSiO)]		[LiB(GeOSiO)]		[LiAl(GeOSiO)]		[LiGa(GeOSiO)]	
Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q
Si1	1.46	Si1	1.47	Si1	1.46	Si1	1.46
O2	-0.68	O2	-0.62	O2	-0.66	O2	-0.64
O3	-0.83	O3	-0.83	O3	-0.83	O3	-0.83
Si4	1.43	Si4	1.44	Si4	1.43	Si4	1.43
Si5	1.46	Si5	1.45	Si5	1.44	Si5	1.44
Si6	1.46	Si6	1.51	Si6	1.45	Si6	1.48
O7	-0.65	O7	-0.71	O7	-0.68	O7	-0.70
O8	-0.83	O8	-0.84	O8	-0.85	O8	-0.84
O9	-0.80	O9	-0.78	O9	-0.80	O9	-0.79
O10	-1.01	O10	-0.90	O10	-1.10	O10	-1.06
O11	-0.80	O11	-0.82	O11	-0.82	O11	-0.82
O12	-0.94	O12	-0.95	O12	-0.94	O12	-0.95
Si13	1.63	Si13	1.60	Si13	1.56	Si13	1.59
O14	-0.70	O14	-0.75	O14	-0.75	O14	-0.77
O15	-0.76	O15	-0.69	O15	-0.72	O15	-0.70
Ge16	1.39	Ge16	1.43	Ge16	1.39	Ge16	1.41
O17	-0.67	O17	-0.61	O17	-0.65	O17	-0.62
O18	-0.78	O18	-0.78	O18	-0.78	O18	-0.78
Ge19	1.38	Ge19	1.39	Ge19	1.38	Ge19	1.38
Ge20	1.39	Ge20	1.38	Ge20	1.38	Ge20	1.38
Ge21	1.39	Ge21	1.41	Ge21	1.40	Ge21	1.40
O22	-0.62	O22	-0.69	O22	-0.66	O22	-0.70
O23	-0.78	O23	-0.80	O23	-0.79	O23	-0.79
O24	-0.94	O24	-0.85	O24	-1.03	O24	-0.99
O25	-0.80	O25	-0.77	O25	-0.80	O25	-0.79
O26	-0.92	O26	-0.91	O26	-0.91	O26	-0.91
O27	-0.77	O27	-0.81	O27	-0.81	O27	-0.81
Ge28	1.24	Ge28	1.22	Ge28	1.21	Ge28	1.22
O29	-0.69	O29	-0.73	O29	-0.73	O29	-0.76
O30	-0.73	O30	-0.66	O30	-0.69	O30	-0.67
Li31	0.73	Li31	0.76	Li31	0.74	Li31	0.75
Li32	0.74	B32	0.48	Al32	1.19	Ga32	0.98

TABLE 2. The atomic charge [Q /coulomb] for [LiLi(SnOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)] and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters.

[LiLi(SnOSiO)]		[LiB(SnOSiO)]		[LiAl(SnOSiO)]		[LiGa(SnOSiO)]	
Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q
Si1	1.45	Si1	1.46	Si1	1.45	Si1	1.45
O2	-0.63	O2	-0.63	O2	-0.69	O2	-0.69
O3	-0.83	O3	-0.83	O3	-0.83	O3	-0.83
Si4	1.41	Si4	1.42	Si4	1.42	Si4	1.42
Si5	1.43	Si5	1.44	Si5	1.44	Si5	1.44
Si6	1.47	Si6	1.50	Si6	1.46	Si6	1.47
O7	-0.72	O7	-0.72	O7	-0.67	O7	-0.67
O8	-0.83	O8	-0.84	O8	-0.84	O8	-0.83
O9	-0.78	O9	-0.78	O9	-0.81	O9	-0.80
O10	-1.00	O10	-0.90	O10	-1.10	O10	-1.05
O11	-0.81	O11	-0.82	O11	-0.83	O11	-0.83
O12	-0.95	O12	-0.94	O12	-0.93	O12	-0.93
Si13	1.41	Si13	1.37	Si13	1.37	Si13	1.37
O14	-0.76	O14	-0.75	O14	-0.73	O14	-0.72
O15	-0.69	O15	-0.69	O15	-0.77	O15	-0.77
Sn16	1.69	Sn16	1.73	Sn16	1.71	Sn16	1.71
O17	-0.81	O17	-0.81	O17	-0.81	O17	-0.81
O18	-0.88	O18	-0.88	O18	-0.88	O18	-0.88
Sn19	1.69	Sn19	1.71	Sn19	1.70	Sn19	1.70
Sn20	1.66	Sn20	1.70	Sn20	1.68	Sn20	1.70
Sn21	1.69	Sn21	1.71	Sn21	1.71	Sn21	1.71
O22	-0.84	O22	-0.84	O22	-0.84	O22	-0.84
O23	-0.89	O23	-0.89	O23	-0.89	O23	-0.89
O24	-1.04	O24	-0.94	O24	-1.11	O24	-1.07
O25	-0.90	O25	-0.90	O25	-0.92	O25	-0.92
O26	-1.00	O26	-1.00	O26	-1.00	O26	-1.00
O27	-0.94	O27	-0.95	O27	-0.95	O27	-0.95
Sn28	1.78	Sn28	1.71	Sn28	1.69	Sn28	1.71
O29	-0.88	O29	-0.87	O29	-0.89	O29	-0.89
O30	-0.86	O30	-0.86	O30	-0.86	O30	-0.86
Li31	0.70	Li31	0.72	Li31	0.71	Li31	0.71
Li32	0.68	B32	0.40	Al32	1.03	Ga32	0.85

fragment A' is defined as

$$\text{PDOS}_A(E) = \sum_i \Xi_{i,A} F(E - \epsilon_i), \quad (3)$$

where ' $\Xi_{i,A}$ ' is the composition of fragment A in orbital i '.

The 'OPDOS between fragment A and B ' is defined as

$$\text{OPDOS}_{A,B}(E) = \sum_i X_{A,B}^i F(E - \epsilon_i), \quad (4)$$

where ' $X_{A,B}^i$ ' is the composition of total cross term between fragment A and B in orbital i '.

In the 'TDOS map', each discrete vertical line corresponds to a 'molecular orbital (MO)', the dashed line highlights the position of 'HOMO'. The curve is the 'TDOS' simulated based on the distribu-

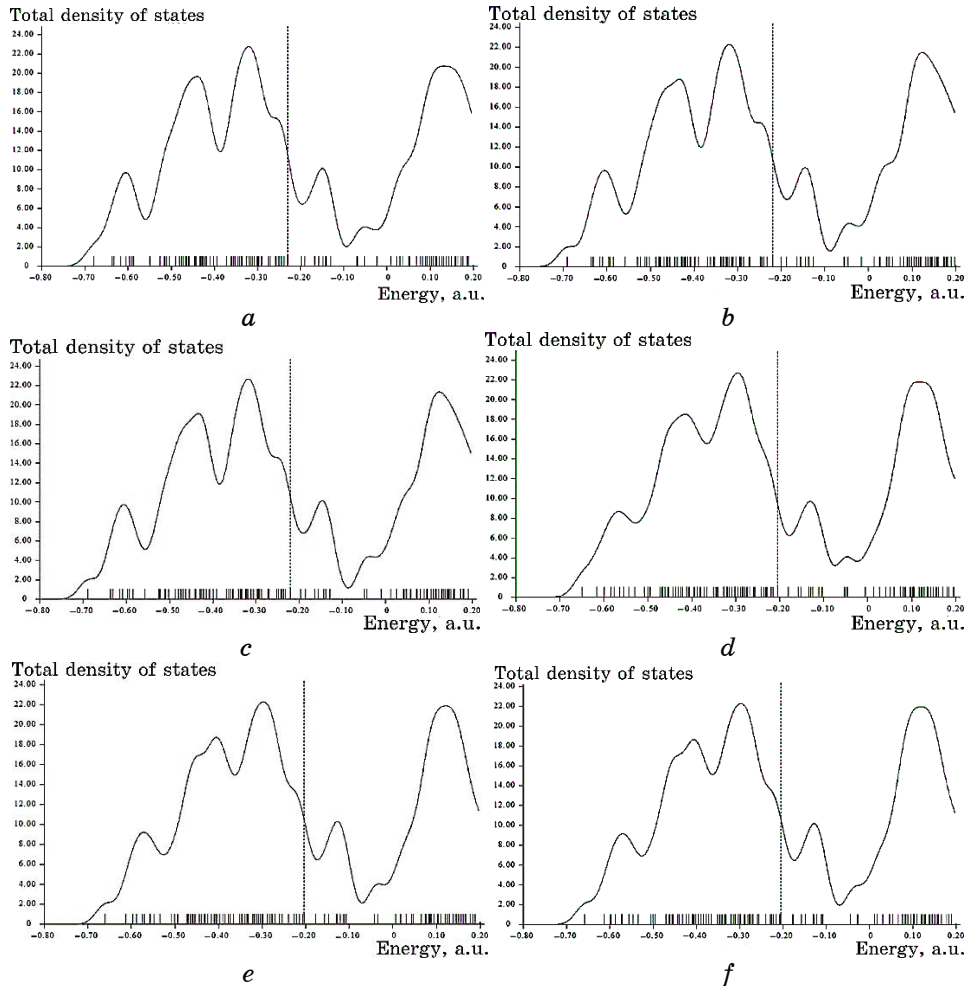


Fig. 3. TDOS graphs of (a) [LiB(GeOSiO)], (b) [LiAl(GeOSiO)], (c) [LiGa(GeOSiO)], (d) [LiB(SnOSiO)], (e) [LiAl(SnOSiO)], and (f) [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters.

tion of ‘MO’ energy levels.

Regarding Li-replacement and producing [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters, TDOS has been evaluated. This factor can demonstrate the existence of important chemical interactions often on the ‘convex side’ (Fig. 3, *a–f*).

LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)] (Fig. 3, *a–c*) have shown the steepest maximums TDOS surrounding -0.30 , -0.40 and -0.60 a.u. owing to covalent bond between Li/B, Li/Al and Li/Ga with (GeOSiO) nanocluster with maximum density of state of ≈ 22 . However, LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], [LiGa(SnOSiO)] (Fig. 3, *d–f*) have shown the steepest maximums TDOS surrounding -0.30 , -0.40 , -0.45 and -0.60 a.u. owing to covalent bond between Li/B, Li/Al and Li/Ga with (GeOSiO) nanocluster.

3.3. Electron-Localization Function Analysis

A type of scalar fields called ELF may demonstrate a broad span of bonding samples. Nevertheless, the distinction between deduced/raised electron delocalization/localization into cyclic π -conjugated sets stays encouraging for ELF [36].

The grosser the electron localization is in an area, the more likely the electron movement is restricted within it. Therefore, they might be discerned from the ones away if electrons are totally centralized. As Bader investigated, the zones with large electron localization possess extensive magnitudes of Fermi hole integration [37].

However, with having a six-dimension function for the Fermi hole, it seems hard to be studied directly. Then, Becke and Edgecombe remarked that spherically averaged-like spin conditional pair probability possesses a direct correlation with the Fermi hole and proposed the parameter of ELF in ‘Multiwfn’ program [34, 35] and popularized for spin-polarized procedure [38]. Regarding kinetic energy, ELF was rechecked to be more punctual for both Kohn–Sham DFT and post-HF wave functions [39].

Li-replacement in [LiLi(GeOSiO)] and [LiLi(SnOSiO)] towards formation of [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters might be described by ELF graphs using ‘Multiwfn’ [34, 35] due to achieving their delocalization/localization characterizations [36] of electrons and chemical bonds (Fig. 4, *a–f*). [LiB(GeOSiO)] (Fig. 4, *a*), [LiAl(GeOSiO)] (Fig. 4, *b*), [LiGa(GeOSiO)] (Fig. 4, *c*), [LiB(SnOSiO)] (Fig. 4, *d*), [LiAl(SnOSiO)] (Fig. 4, *e*), and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters (Fig. 4, *f*) have demonstrated the electron delocalization through an isosurface map with labelling atoms of O_{10} , O_{12} , Si_{13} , O_{24} , O_{26} , Ge_{28} or Sn_{28} , $X_{(31)}$ ($X = Li$), and $Y_{(32)}$ ($Y = B, Al$ or Ga).

In fact, the counter map of ELF can confirm that (GeOSiO) and

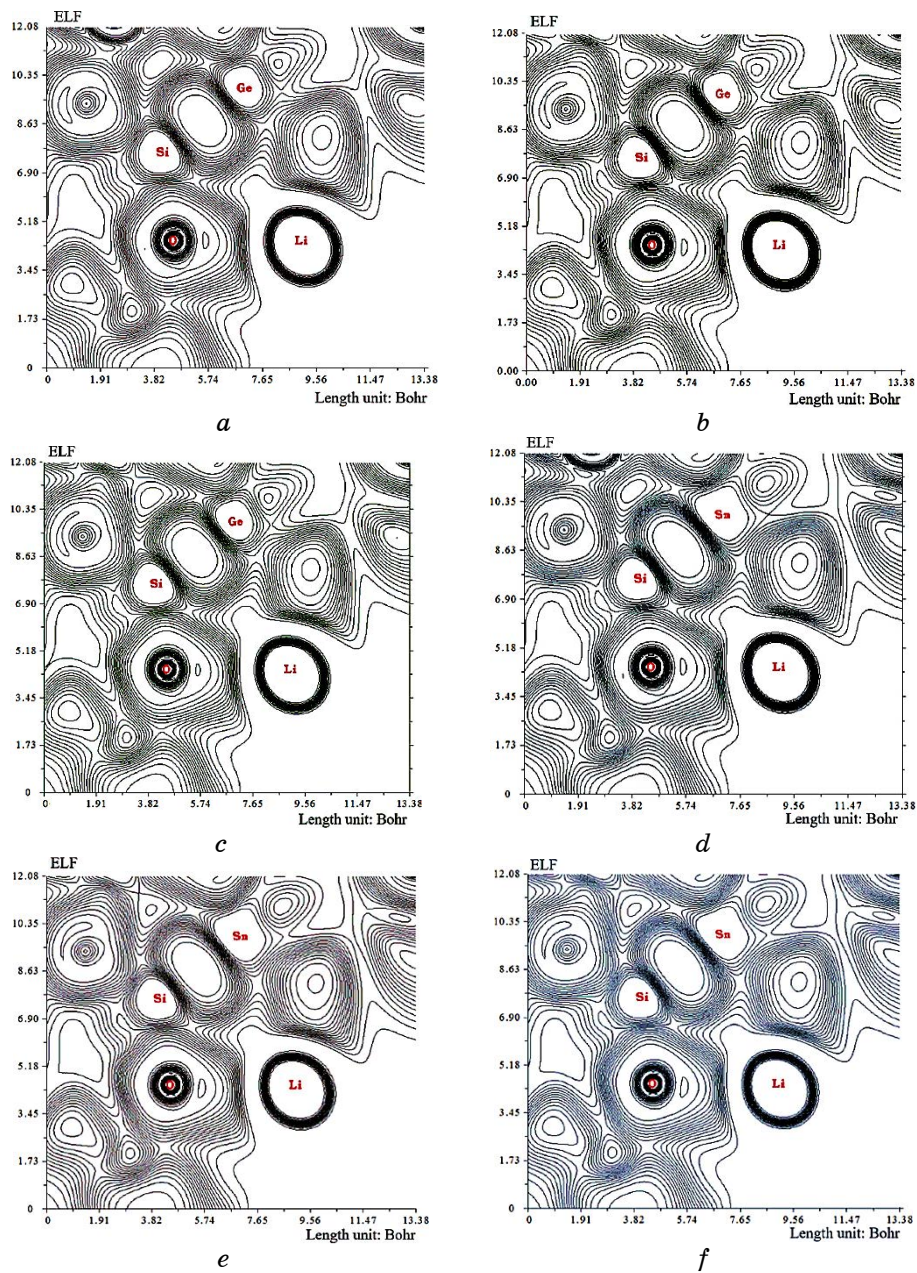


Fig. 4. The shaded map of ELF graphs for (a) [LiB(GeOSiO)], (b) [LiAl(GeOSiO)], (c) [LiGa(GeOSiO)], (d) [LiB(SnOSiO)], (e) [LiAl(SnOSiO)], and (f) [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters.

TABLE 3. Stability energy (kcal/mole), dipole moment (Debye), LUMO (eV), HOMO (eV), and energy gap (ΔE) (eV) for [LiLi(GeOSiO)], [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiLi(SnOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] heteroclusters.

Heteroclusters	$E_s \cdot 10^{-3}$, kcal/mole	Dipole moment, Debye	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, eV
[LiLi(GeOSiO)]	-976.6396	1.9540	-6.08	-5.17	0.90
[LiB(GeOSiO)]	-987.3651	5.1019	-6.2684	-5.4033	0.8651
[LiAl(GeOSiO)]	-973.1316	2.7896	-5.9808	-5.4486	0.5322
[LiGa(GeOSiO)]	-973.1647	3.5806	-6.0128	-5.3555	0.6573
[LiLi(SnOSiO)]	-975.0148	5.18	-5.36	-4.70	0.6512
[LiB(SnOSiO)]	-985.7417	7.2925	-5.5745	-4.9322	0.6422
[LiAl(SnOSiO)]	-971.5038	6.9703	-5.5441	-4.8167	0.7274
[LiGa(SnOSiO)]	-971.5367	6.8634	-5.5671	-4.8268	0.7436

(SnOSiO) heteroclusters may augment the efficiency during formation of [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters (Tables 1, 2). Besides, intermolecular orbital overlap integral is important in illustration of intermolecular charge transfer, which can compute the HOMO–HOMO and LUMO–LUMO overlap integrals between the lithium and third-group elements of boron, aluminium, gallium in [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters.

The layered germanium/tin-silicon oxide improved by hybrid lithium and third group metalloid/metal elements of boron, aluminium, gallium have indicated the structural stability of LiB-, LiAl-, LiGa-ion batteries through the reported stability energy in Table 3 and Fig. 5. In fact, a small portion of B, Al or Ga entered the Si–Ge or Si–Sn layer of [LiLi(GeOSiO)] or [LiLi(SnOSiO)] to replace lithium site with third-group metalloid/metal elements might improve the structural stability of the electrode material at high multiplicity, thereby, improving the capacity retention rate.

4. CONCLUSIONS

Li-replacement in [LiLi(GeOSiO)] and [LiLi(SnOSiO)] towards for-

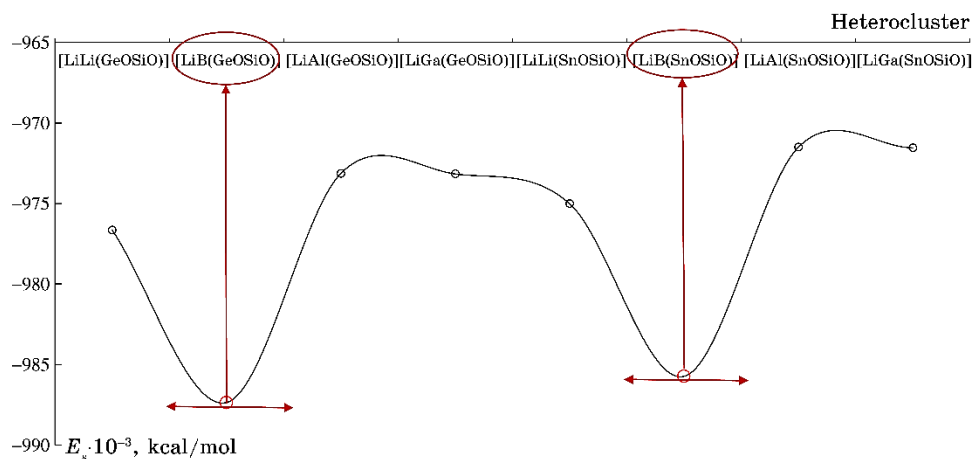


Fig. 5. The graph of stability energy (E_s , kcal/mole) for (a) [LiB(GeOSiO)], (b) [LiAl(GeOSiO)], (c) [LiGa(GeOSiO)], (d) [LiB(SnOSiO)], (e) [LiAl(SnOSiO)], and (f) [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters.

mation of [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)] and [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters was studied by computational method. The changes of charge density defined a notable charge transfer in nanoclusters of [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], [LiGa(SnOSiO)] than [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)]. It is well established that adding of B, Al or Ga to Li-cell batteries might augment the energy-saving in cell batteries. Moreover, lithium replacing sites with B, Al or Ga in [LiB(GeOSiO)], [LiAl(GeOSiO)], [LiGa(GeOSiO)], [LiB(SnOSiO)], [LiAl(SnOSiO)], [LiGa(SnOSiO)] nanoclusters can alleviate parasitic saving of energy in hybrid LiB-, LiAl-, LiGa-ion batteries. The results of this research article represent that the architectural design of hybrid oxide nanoalloy of XY(GeOSiO) or XY(SnOSiO) ($X = \text{Li}/Y = \text{B, Al, Ga}$) can augment the capacity of battery cell.

The author is grateful to Kastamonu University for completing this paper and her research.

REFERENCES

1. Xiuyun Zhao and Vesa-Pekka Lehto, *Nanotechnology*, **32**, No. 4: 042002 (2021); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb850>
2. Qingbo Wen, Fangmu Qu, Zhaoju Yu, Magdalena Graczyk-Zajac, Xiang Xiong, and Ralf Riedel, *J. Adv. Ceram.*, **11**: 984 (2022); <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0600-8>
3. Mingzheng Ge, Chunyan Cao, Gill M. Biesold, Christopher D. Sewell, Shu-Meng Hao, Jianying Huang, Wei Zhang, Yuekun Lai, and Zhiqun Lin, *Adv. Mater.*, **33**:

- 2004577 (2021); <https://doi.org/10.1002/adma.202004577>
4. Gaofeng Shao, Dorian A. H. Hanaor, Jun Wang, Delf Kober, Shuang Li, Xifan Wang, Xiaodong Shen, Maged F. Bekheet, and Aleksander Gurlo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, Iss. 41: 46045 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12376>
 5. Gabriela Mera, Alexandra Navrotsky, Sabyasachi Sen, Hans-Joachim Kleebe, and Ralf Riedel, *J. Mater. Chem. A*, **1**: 3826 (2013); <https://doi.org/10.1039/c2ta00727d>
 6. Monika Wilamowska-Zawlocka, Paweł Puczkarski, Zofia Grabowska, Jan Kaspar, Magdalena Graczyk-Zajac, Ralf Riedel, and Gian D. Sorarù, *RSC Adv.*, **6**: 104597 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA24539K>
 7. V. S. Pradeep, D. G. Ayana, M. Graczyk-Zajac, G. D. Soraru, and R. Riedel, *Electrochim. Acta*, **157**: 41 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.088>
 8. Wuqi Guo, Oyku Icin, Cekdar Vakifahmetoglu, Delf Kober, Aleksander Gurlo, and Maged F. Bekheet, *Adv. Funct. Mater.*, **33**: 2304933 (2023); [doi:10.1002/adfm.202304933](https://doi.org/10.1002/adfm.202304933)
 9. Cheng Shi, Hui Huang, Yang Xia, Jiage Yu, Ruyi Fang, Chu Liang, Jun Zhang, Yongping Gan, and Wenkui Zhang, *Chemistry*, **25**, Iss. 32: 7719 (2019); <https://doi.org/10.1002/chem.201900786>
 10. Kostiantyn Kravchyk, Loredana Protesescu, Maryna I. Bodnarchuk, Frank Krumeich, Maksym Yarema, Marc Walter, Christoph Guntlin, and Maksym V. Kovalenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, Iss. 11: 4199 (2013); <https://doi.org/10.1021/ja312604r>
 11. Joseph Gonzalez, Ke Sun, Meng Huang, Shen Dillon, Ioannis Chasiotis, and John Lambros, *J. Power Sources*, **285**: 205 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.093>
 12. Jun Wang, Delf Kober, Gaofeng Shao, Jan Dirk Epping, Oliver G rke, Shuang Li, Aleksander Gurlo, and Maged F. Bekheet, *Mater. Today Energy*, **26**: 100989 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.100989>
 13. Romain J.-C. Dubey, Pradeep Vallachira Warriam Sasikumar, Frank Krumeich, Gurdial Blugan, Jakob Kuebler, Kostiantyn V. Kravchyk, Thomas Graule, and Maksym V. Kovalenko, *Adv. Sci.*, **6**, Iss. 19: 1901220 (2019); <https://doi.org/10.1002/advs.201901220>
 14. Jan Kaspar, Caglar Terzioğlu, Emanuel Ionescu, Magdalena Graczyk-Zajac, Stefania Hapis, Hans-Joachim Kleebe, and Ralf Riedel, *Adv. Funct. Mater.*, **24**: 4097 (2014); <https://doi.org/10.1002/adfm.201303828>
 15. Duck Hyun Youn, Adam Heller, and C. Buddie Mullins, *Chem. Mater.*, **28**, Iss. 5: 1343 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04282>
 16. Waqas Nazeer, Adeel Farooq, Muhammad Younas, Mubeen Munir, and Shin Min Kang, *Biomolecules*, **8**, Iss. 3: 92 (2018); <https://doi.org/10.3390/biom8030092>
 17. Jiuzhou Zhao, Zhenjun Li, Matthew Thomas Cole, Aiwei Wang, Xiangdong Guo, Xinchuan Liu, Wei Lyu, Hanchao Teng, Yunpeng Qv, Guanjiang Liu, Ke Chen, Shenghan Zhou, Jianfeng Xiao, Yi Li, Chi Li, and Qing Dai, *Nanomaterials*, **11**, Iss. 12: 3244 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11123244>
 18. Yaling Rong, Yali Cao, Nana Guo, Yizhao Li, Wei Jia, and Diansheng Jia, *Electrochimica Acta*, **222**: 1691 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.160>
 19. Nuttapon Yodsin, Hiroki Sakagami, Taro Udagawa, Takayoshi Ishimoto, Siriporn Jungsuttiwong, Masanori Tachikawa, *Molecular Catalysis*, **504**: 111486 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111486>

20. Hayam Osman Taha, Atef M. El Mahdy, Fatma El Sayed El Shemy, and Mohammed Mohammed Hassan, *International Journal of Quantum Chemistry*, **123**, Iss. 3: e27023 (2023); <https://doi.org/10.1002/qua.27023>
21. Tao Wei, Yanyan Zhou, Cheng Sun, Xingtong Guo, Shoudong Xu, Daifen Chen and Yongfu Tang, *Nano Res.*, **17**: 2763 (2024); <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6187-8>
22. F. Mollaamin and M. Monajjemi, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **18**: 607 (2024); <https://doi.org/10.1134/S1990793124020271>
23. F. Mollaamin, S. Shahriari, and M. Monajjemi, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **18**: 398 (2024); <https://doi.org/10.1134/S199079312402026X>
24. F. Mollaamin, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **18**: 805 (2024); <https://doi.org/10.1134/S1990793124700131>
25. Haiying Che, Jing Liu, Hong Wang, Xiaoping Wang, Sheng S. Zhang, Xiao-Zhen Liao, and Zi-Feng Ma, *Electrochemistry Communications*, **83**: 20 (2017); doi.org/10.1016/j.elecom.2017.08.012
26. Longli Ma, Jian Tan, Yuan Wang, Zhu Liu, Yifan Yang, Tia Gray, Xiang Zhang, Mingxin Ye, and Jianfeng Shen, *Advanced Energy Materials*, **13**, Iss. 25: 2300042 (2023); doi.org/10.1002/aenm.202300042
27. Shuailiang Xu, Mingqiang Li, Haochen Weng, and Jingwen Li, *Inorganic Chemistry Communications*, **172**: 113783 (2025); doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113783
28. Bin-Wei Zhang, Long Ren, Yun-Xiao Wang, Xun Xu, Yi Du, and Shi-Xue Dou, *Interdisciplinary Materials*, **1**, Iss. 3: 354 (2022); <https://doi.org/10.1002/idm2.12042>
29. G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, *Computational Materials Science*, **36**, Iss. 3: 354 (2006).
30. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb et al., *Gaussian 16, Revision C.01* (Wallingford CT.: Gaussian, Inc.: 2016).
31. GaussView, Version 6.06.16, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
32. Zihan Xu, Chenglong Qin, Yushu Yu, Gang Jiang, and Liang Zhao, *AIP Advances*, **14**: 055114 (2024); <https://doi.org/10.1063/5.0208082>
33. Fatemeh Mollaamin and Majid Monajjemi, *New Materials, Compounds and Applications*, **8**, No. 3: 303 (2024); <https://doi.org/10.62476/nmca83303>
34. Tian Lu and Feiwu Chen, *J. Comput. Chem.*, **33**, Iss. 5: 580 (2012); <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
35. Tian Lu, *J. Chem. Phys.*, **161**: 082503 (2024); <https://doi.org/10.1063/5.0216272>
36. Chérif F. Matta, Paul W. Ayers, and Ronald Cook, *The Physics of Electron Localization and Delocalization. In: Electron Localization–Delocalization Matrices. Lecture Notes in Chemistry* (Cham: Springer: 2024), vol. **112**, p. 7–12; https://doi.org/10.1007/978-3-031-51434-0_2
37. Richard F. W. Bader, *Theor. Chem. Accounts: Theory, Comput., Modeling*, **105**: 276 (2001); <https://doi.org/10.1007/s002140000233>
38. A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **92**: 5397 (1990); <https://doi.org/10.1063/1.458517>
39. Andreas Savin, Ove Jepsen, Jürgen Flad, Ole Krogh Andersen, Heinzwerner Preuss, and Hans Georg von Schnering, *Angewandte Chemie Int. Edition English*, **31**, Iss. 2: 187 (1992); <https://doi.org/10.1002/anie.199201871>

PACS numbers: 42.70.Qs, 61.05.cp, 73.20.Mf, 78.20.Ci, 78.40.Kc, 78.67.Bf, 81.07.Wx

Investigations on the Linear Optical Properties of Copper, Silver and Gold Nanoparticles for Surface-Plasmon Resonance Applications

R. Salome Mercy Ponrani¹, S. G. Rejith¹, D. Esther Nancy²,
and S. C. Vella Durai³

¹*Department of Physics, St. Xavier's College,
Palayamkottai,
IN-627002 Tirunelveli, Tamil Nadu, India*

²*Department of Physics, Sarah Tucker College,
IN-627007 Tirunelveli, Tamil Nadu, India*

³*PG and Research Department of Physics, Sri Paramakalyani College,
Alwarkurichi,
IN-627412 Tenkasi, Tamil Nadu, India*

Noble metals have been extensively studied for plasmonic energy, catalysis, photonics, and sensing applications because of their high localized surface-plasmon resonance (LSPR) responses. The LSPR phenomenon, which is the collective oscillation of electrons on metallic nanoparticles (NPs) triggered by light photons at the resonant frequency. This property is present in metal NPs like Au, Ag, and Cu. Using power x-ray diffraction (PXRD) method, structural analysis is carried out. Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) of UV-Vis is a predominantly helpful method for describing the LSPR behaviour of metallic NPs. In this work, chemical reduction method is used to fabricate gold, silver, and copper NPs, and UV DRS is used to examine their LSPR activity (there is a plasmon-resonance peak for pure copper, silver, and gold NPs).

Шляхетні метали були широко вивчені для застосувань у плазмонній енергетиці, каталізі, фотоніці та сенсориці завдяки їхній високій чутливості щодо локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР). Явище ЛППР — це колективне коливання електронів на металевих наночастинках (НЧ), що викликається фотонами світла на резонансній частоті. Ця властивість присутня в металевих НЧ, таких як Au, Ag і Cu. За допомогою методу дифракції потужних Рентгенових променів (ДППР) проводиться структурна аналіза. Дифузна відбивна спектроскопія (ДВС) УФ- й видимого діяпазону є переважно корисним методом для опису поведінки ЛППР металевих НЧ. У цій роботі для виготовлення НЧ золота, срібла та міді використано метод хемічного відновлення, а ДВС УФ-діяпазону — для дослідження їхньої ЛППР-

активності (є пік плазмонного резонансу для чистих НЧ Cu, Ag та Au).

Key words: nanoparticles, resonance, LSPR, spectroscopy, DRS.

Ключові слова: наночастинки, локалізований поверхневий плазмонний резонанс, дифузна відбивна спектроскопія.

(Received 10 November, 2024)

1. INTRODUCTION

Noble metals have attracted a lot of attention just now because of their exceptional performance in a range of catalytic processes and their numerous uses. In addition to their diverse electrical, chemical, optical, and magnetic characteristics, noble metal nanoparticles (NPs) reveal strong catalytic capabilities [1–3]. Because of their nanometer-scale size and shape, metallic NPs have gained lot of interest. Absorption, transmission, reflection, and light emission are only a few of the dynamic optical features of NPs, which set them apart from bulk materials [4].

Surface-plasmon resonance and optical properties are two of the exceptional qualities of metallic NPs. Metal NPs are utilized in optical biosensor applications due to their surface-plasmon resonance (SPR) feature [5]. Gold, silver, copper, lead, and platinum NPs' optical characteristics are caused by the resonant oscillation of their free electrons in the presence of light, which is sometimes referred to as localized surface-plasmon resonance (LSPR) [6].

Laser photothermal treatment for cancer uses this SPR absorption in NPs. The optical characteristics of metal NPs are essential for a number of applications, including imaging sensors, displays, solar cells, photocatalysis, biomedicine, optical detectors, and lasers [7]. A number of variables, including metal composition, shape, and particle size, affect the LSPR peaks.

This work examines the linear optical characteristics of powdered copper, silver, and gold NPs, which have undergone chemical reduction. Powder x-ray diffraction is used to confirm the structure, and UV-Vis DRS is used to inspect the linear optical behaviour.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Preparation of NPs

In this study, copper, silver, and gold NPs are synthesized using the chemical reduction approach. Here, nitrate salts of copper and silver serve as precursors, while ethanol is utilized as a stabilizer

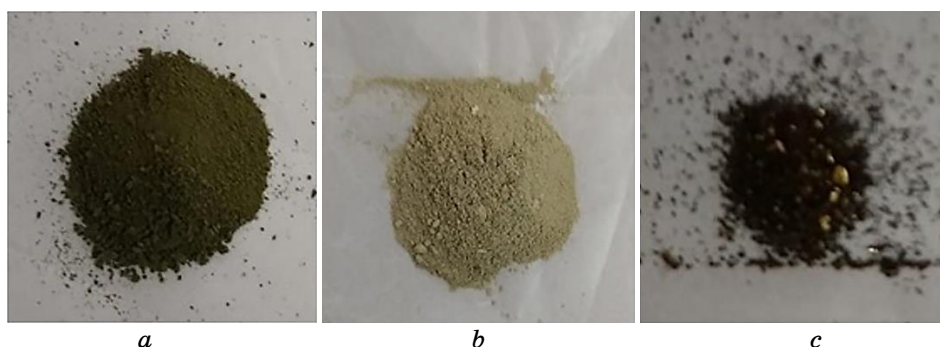


Fig. 1. Synthesized (a) copper NPs, (b) silver NPs, (c) gold NPs.

along with sodium borohydride and hydrazine hydrate as reducing agents. The chemicals used are of analytical grade. In the preparation of pure silver NPs, 0.1 M of hydrazine hydrate and 0.1 M of sodium borohydride solution were added drop by drop to an aqueous solution of AgNO_3 (0.5 M) that was being continuously agitated by a magnetic stirrer. The reduction of metal nitrate to metal is confirmed by the colour shift from transparent solution to dark grey. To stabilize the process at that point, 1 ml of ethanol was added. Centrifugation was used to remove the precipitate from the solution by subsequent three hours of constant stirring. The synthesized materials were thoroughly cleaned with ethanol and then dried in a hot air oven at 100°C for three hours. A closed vial was used to collect the dried material. The same method is used for preparing pure copper NPs; here, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ is taken as a precursor.

In the preparation of pure gold NPs, 0.001 M of gold chloride solution, 0.1 M of sodium borohydride, and 0.1 M of hydrazine hydrate are combined and agitated in drops on a magnetic stirrer for three hours at a speed of roughly 500 revolutions per minute. Ascorbic acid (0.2 g) is then added. The reduction of metal NPs is indicated by the colour shift. To stabilize the process, ethanol is now added. The precipitate is separated from the solution after stirring. After being cleaned with ethanol, the synthesized material is heated to 100°C for approximately two hours in a hot air oven. A closed vial is used to collect the prepared sample. The synthesized NPs are shown in Fig. 1.

2.2. Characterization Techniques

Power x-ray diffraction (PXRD) method is one of the analytical tools simply used to study the crystallographic structure of the sample. Further, it helps to recognize the phase and purity of the

sample along with the structural parameters. With specialized refinement techniques, it ensures straightforward data interpretations. In this study, the instrument Bruker D8 advance is used to take the x-ray diffractogram of the sample Ag, Au, and Cu NPs. The surface-plasmon resonance behaviour of the synthesized NPs is studied by analysing the diffuse reflectance spectrum, which is a useful tool for studying the spectral characteristics of opaque solid samples by the specular and diffuse reflections of light. The UV-DRS spectrum was recorded in the Shimadzu UV-2600PC series.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Powder X-Ray Diffraction Analysis

The powder x-ray diffraction patterns of Cu, Ag, and Au NPs are shown in Fig. 2. In these diffractograms, the presence of a series of

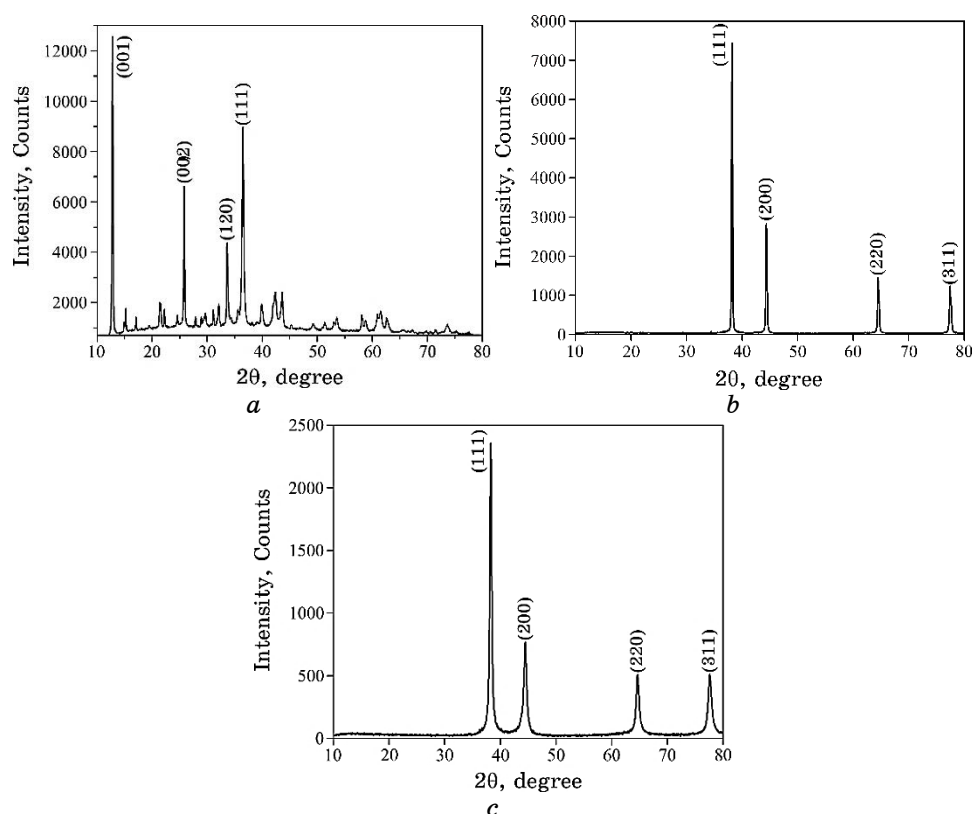


Fig. 2. PXRD pattern of (a) Cu NPs, (b) Ag NPs, (c) Au NPs.

TABLE 1. The crystalline structural details of the Cu, Ag and Au NPs.

No.	NPs	ICDD (JCPDS) Card No.	Crystal structure	Lattice constant
1	Cu	04-0836	f.c.c.	$a = 3.614 \text{ \AA}$
2	Ag	04-0783	f.c.c.	$a = 4.086 \text{ \AA}$
3	Au	04-0784	f.c.c.	$a = 4.0786 \text{ \AA}$

TABLE 2. Crystallite size of the Cu, Ag, and Au NPs.

No.	NPs	Average crystallite size
1	Cu	40.62 nm
2	Ag	35.91 nm
3	Au	18.59 nm

sharp and well-defined reflection peaks at periodic intervals is evident that the synthesized NPs have a high degree of crystallinity [8]. The diffractogram has been compared with the standard powder diffraction card of the ICDD (JCPDS) file and indexed. All the three synthesized metal NPs are belonging to the face-centred cubic structure. The crystallographic details of Cu, Ag, and Au NPs are given in Table 1.

In the x-ray diffraction pattern, (111), (200), (220), and (311) are the prominent reflection planes, which are observed in all three diffractograms [9–11]. These reflections are in agreement with those reported in previous works.

Utilizing powder x-ray diffraction (PXRD), the average crystallite size (D) of the NPs was estimated from the diffractogram using the Scherrer formula:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}.$$

The calculated crystallite sizes are summarized in Table 2, indicating that all values fall within the nanometer range.

3.2. Diffuse Reflectance Spectral Analysis

Noble metals, including copper, silver, and gold NPs, exhibit unique optical properties, which enable strong interactions with specific wavelengths of light. Their distinct absorption spectra in the UV and visible regions arise from the collective oscillation of free electrons, resonating with incident light waves [12].

Metals typically exhibit highly reflective surfaces. In the context of UV DRS, both surface reflectance and diffuse reflectance of the

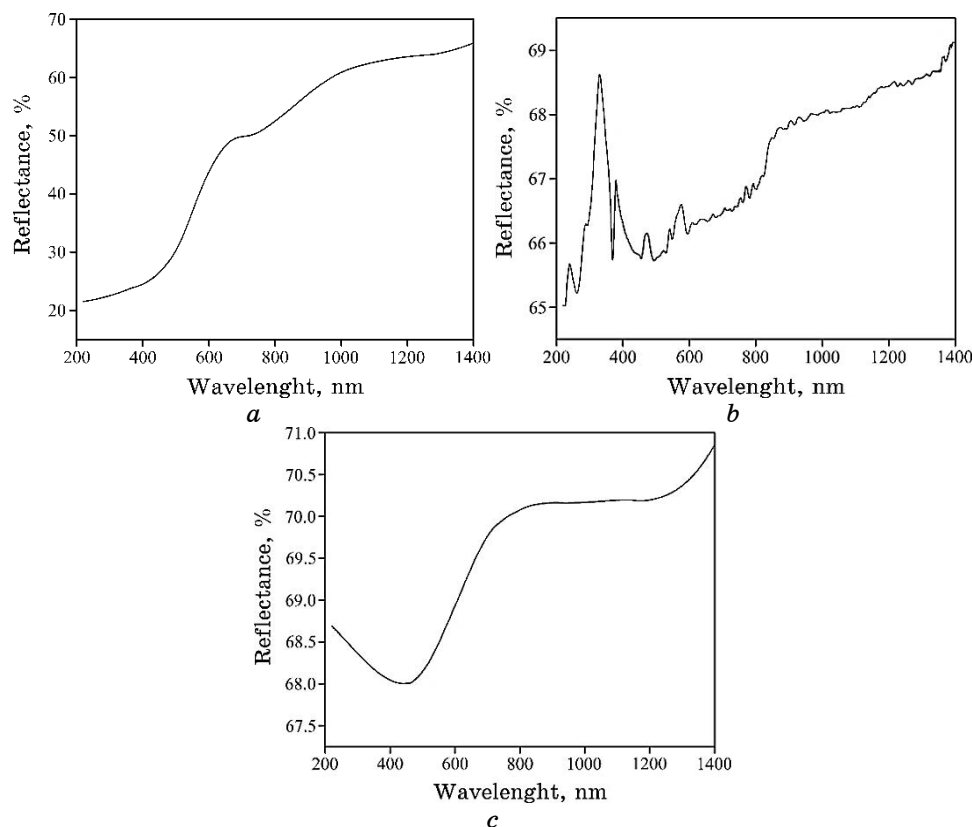


Fig. 3. UV-DRS reflectance spectrum of (a) Cu NPs, (b) Ag NPs, (c) Au NPs.

sample are taken into account. The resulting reflectance and absorbance spectra for Cu, Ag, Au NPs are presented in Figs. 3 and 4, respectively [13].

The unique optical properties of metal NPs can be attributed to their freely moving electrons. When excited by high-energy photons, these electrons induce surface-plasmon resonance, leading to strong absorption that is shape- and size-dependent [14].

The absorption spectra demonstrate that the synthesized metal NPs exhibit absorption across the entire visible region. Notably, silver NPs display a relatively narrow absorption band, particularly, in the visible range.

The cut-off wavelengths for Cu, Ag, and Au NPs are of 445 nm, 442 nm, and 435 nm, respectively.

This broad absorption is attributed to localized surface-plasmon resonance (LSPR), which enables the NPs to interact with a wide range of visible wavelengths. Consequently, noble metal NPs exhibit

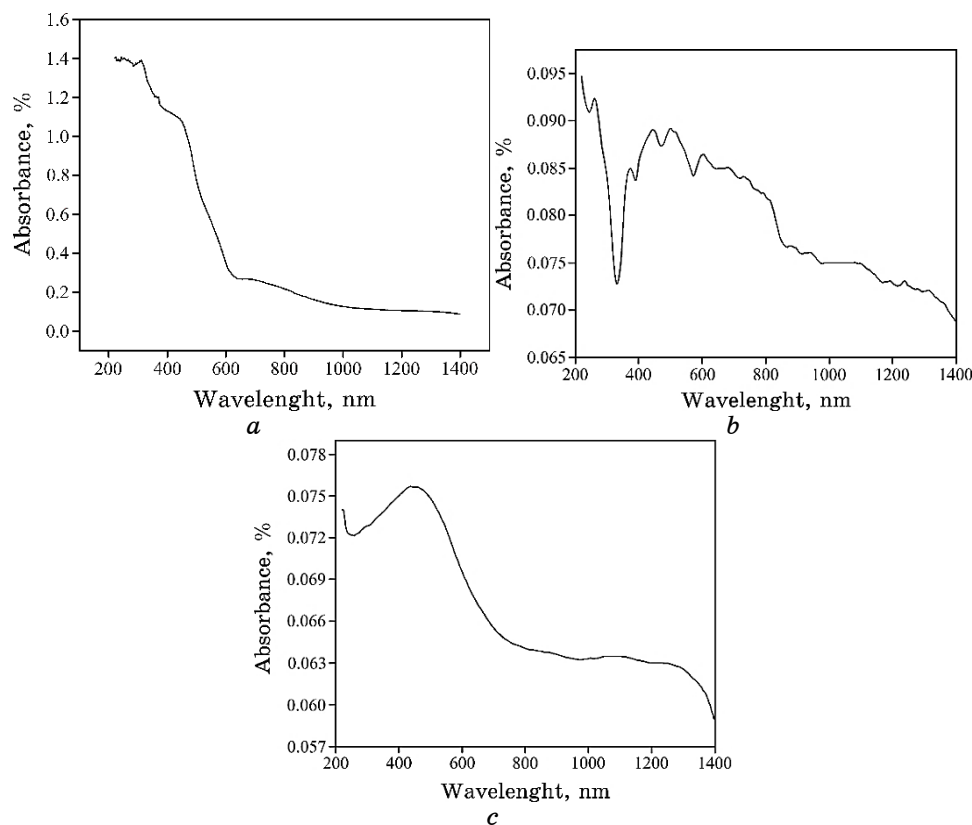


Fig. 4. UV-DRS absorption spectrum (a) Cu NPs, (b) Ag NPs, and (c) Au NPs.

maximum extinction at their plasmon-resonance frequency, occurring in the visible spectrum. This phenomenon underlies their potential applications in sensing technologies.

3.3. Band Gap Analysis

Noble metals possess high electron density, enabling them to absorb a broad spectrum of light and exhibit excellent reflectivity. Additionally, their lack of a band gap renders them as outstanding materials for exceptional electrical and thermal conductivity. Nevertheless, with their size in nanorange, they exhibit optical band gap as like semiconductors [15].

The band-gap energies of the synthesized NPs were determined using UV-DRS and analysed through Tauc plots based on the Kubelka–Munk theory [16]. The Tauc plots for Cu, Ag, and Au NPs are presented in Fig. 5, and the corresponding band-gap energies

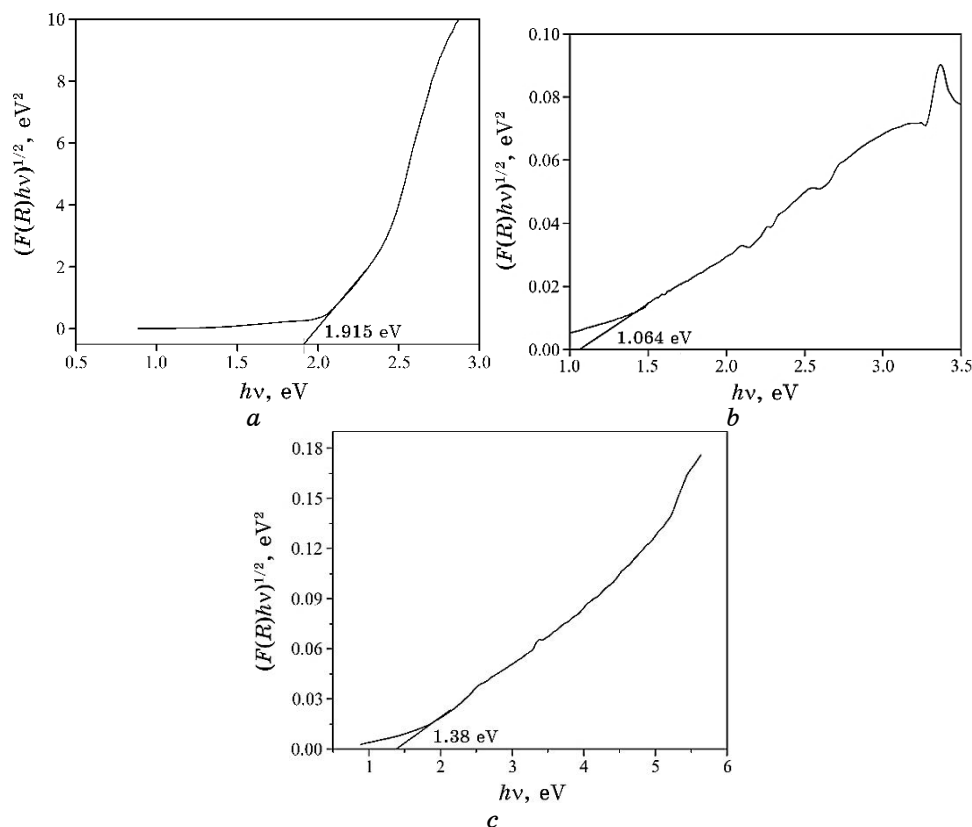


Fig. 5. Tauc plots for (a) Cu NPs, (b) Ag NPs, and (c) Au NPs.

TABLE 3. Optical parameters of prepared NPs.

No.	Metal	E_g , eV	n	R	χ_e	ε_r
1	copper	1.92	2.8303	0.23	7.01	8.01
2	silver	1.06	3.0440	0.26	8.27	9.27
3	gold	1.38	3.4976	0.31	11.23	12.23

are summarized in Table 3.

Notably, the optical band-gap energies varied among the metals: silver exhibited the lowest value at 1.06 eV, while copper and gold had band-gap energies of 1.92 eV and 1.38 eV, respectively.

3.4. Determination of Optical Parameters

The established empirical correlation between the energy gap (E_g)

and refractive index (n) facilitates the calculation of additional critical optical parameters, including reflectance (R), dielectric constant (ϵ_r), and electric susceptibility (χ_e). The computed values for these parameters are presented in Table 3. Among copper, silver and gold, silver has the lowest band-gap energy and highest refractive index and dielectric constant [17].

Table 3 reveals that the synthesized NPs exhibit high refractive indices and dielectric constants, rendering them as ideal candidates for various photonic applications, including image sensors, anti-reflective coatings, electronic displays, and solar cells.

4. CONCLUSIONS

The pure copper, silver and gold NPs are synthesized successfully by chemical reduction method. The prepared samples are in powder form. The powder x-ray diffraction analysis confirmed that the synthesized NPs are properly reduced to metallic nanopowder from its precursors. In addition, those are highly crystalline in nature belonging to the f.c.c. crystal lattice and perfectly matched with the reported studies. The UV-DRS analysis concludes that all the synthesized NPs have absorption in the entire visible region that confirms that the synthesized NPs possess LSPR property. Among Cu, Ag and Au NPs, Ag NPs have higher surface-plasmon resonance effect than the Cu and Au NPs. The solid form of noble-metal NPs enhanced the LSPR behaviour and making the metal NPs more promising for surface-plasmon resonance applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

Mrs. R. Salome Mercy Ponrani (Register No. 21221282132005), Research Scholar, thankful to authorities of both Department of Physics, St. Xavier's College, Palayamkottai, Tirunelveli-627002, Tamilnadu, India (affiliated to Manonmanium Sundaranar University, Abishekapatti, Tirunelveli-627012, Tamilnadu, India) and Department of Physics, Sarah Tucker College, Tirunelveli-627007, Tamilnadu, India. The authors thank Heber Analytical Instrumentation Facility (HAIF), Trichy and Sophisticated Test and Instrumentation Facility (STIC), Cochin for taking characterization studies.

REFERENCES

1. Yachana Sharma and Pooja Kapoor, *Mater. Today Proc.*, **3**: 628 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.628>
2. A. M. Gaponov, O. L. Pavlenko, M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko,

- A. I. Lesyuk, A. P. Onanko, N. V. Obernikhina, and V. B. Neimash, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 495 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.495>
3. Araa Hassan Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 779 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.779>
4. Yaixin Fu, Tiegeng Liu, Haonan Wang, Ziyihui Wang, Lili Hou, Junfeng Jiang, and Tianhua Xu, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, **9**, Iss. 2: 100694 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2024.100694>
5. Annalisa Scroccarello, Flavio Della Pelle, Michele Del Carlo, and Dario Compagnone, *Anal. Chim. Acta*, **1237**: 340594 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340594>
6. M. P. Mcoyi, K. T. Mpofu, M. Sekhwama, and P. Mthunzi-Kufa, *Plasmonics*, **20**: 5481 (2025) (2024); <https://doi.org/10.1007/s11468-024-02620-x>
7. Han-yue Deng, Liang Wang, Duo Tang, Yong Zhang, and Long Zhang, *Energetic Mater. Front.*, **2**, Iss. 3: 201 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.08.001>
8. Md. Hazrat Ali, Md. Abul Kalam Azad, K. A. Khan, Md. Obaidur Rahman, Unesco Chakma, and Ajoy Kumer, *ACS Omega*, **8**, Iss. 31: 28133 (2023); <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01261>
9. K. A. Madhushree, Poornima, R. Mahesh, Raviraj Kusanur, and H. G. Ashok Kumar, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 0173 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.173>
10. Sumanveer Kaur, Ramneek Kaur, and Saurabh Gupta, *Phys. Scr.*, **99**, No. 11: 115993 (2024); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad868a>
11. M. I. Amrin, M. M. Roshan, R. Sai Gowri, and S. C. Vella Durai, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, **27**, No. 2: 162(2024); <https://doi.org/10.15407/spqeo27.02.162>
12. Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, No. 40: 8410 (1999); <https://doi.org/10.1021/jp9917648>
13. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, No. 3: 668 (2003); <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
14. Sujit Kumar Ghosh and Tarasankar Pal, *Chem. Rev.*, **107**, Iss. 11: 4797 (2007); <https://doi.org/10.1021/cr0680282>
15. Ibrahim Khan, Khalid Saeed, and Idrees Khan, *Arabian J. Chem.*, **12**, Iss. 7: 908 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
16. Salmon Landi Jr., Iran Rocha Segundo, Elisabete Freitas, Mikhail Vasilievskiy, Joaquim Carneiro, and Carlos José Tavares, *Solid State Commun.*, **341**: 114573 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>
17. Osamu Wada, Doddaji Ramachari, Chan-Shan Yang, and Ci-Ling Pan, *J. Non-Cryst. Solids*, **573**: 121135 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121135>

PACS numbers: 61.05.cp, 68.55.jd, 78.20.Bh, 78.20.Ci, 78.40.Fy, 81.05.Ea, 81.15.Cd

Density of States and Interband Light Absorption in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) Thin Films

O. M. Bordun¹, I. Yo. Kukharsky¹, I. O. Bordun¹, I. I. Medvid¹,
I. M. Kofliuk¹, O.N. Kuz², M. S. Karkulovska², D. S. Leonov³,
and M. V. Protsak¹

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

²*Lviv Polytechnic National University,
12, Stepana Bandery Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

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

The long-wave edge of the fundamental absorption band of thin $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films ($x = 0, 0.03, 0.07$) obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering in a nitrogen atmosphere is investigated. As shown, the empirical Urbach's rule well approximates the edge of interband absorption in the studied films. To analyse the experimental results, a model of a heavily doped or defective semiconductor within the quasi-classical approximation is used. The use of this model enables, depending on the films' chemical composition, the determination of the radius of the ground electronic state a , the screening radius r_s , and the root-mean-square potential Δ . The obtained results are analysed.

Досліджено довгохвильовий край смуги фундаментального вбирання тонких плівок $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$), одержаних методом високо-частотного (ВЧ) йонно-плазмового напорошення в атмосфері азоту. Показано, що край міжзонного вбирання у досліджуваних плівках добре апроксимується емпіричним правилом за Урбахом. Для аналізу експериментальних результатів використано модель сильнолегованого або дефектного напівпровідника в квазикласичному наближенні. Використання даного моделю уможливило визначити, залежно від хемічного складу плівок, радіус основного електронного стану a , радіус екранування r_s і середньоквадратичний потенціал Δ . Проведено аналізу одержаних результатів.

Key words: gallium nitride, thin films, fundamental absorption edge.

Ключові слова: нітрид Галію, тонкі плівки, край фундаментального вбирання.

(Received 1 December, 2025)

1. INTRODUCTION

Compounds based on gallium nitride (GaN) are a promising material for ultraviolet detectors and semiconductor light-emitting diodes and lasers emitting in the blue and ultraviolet regions of the spectrum [1–6]. In addition, with its unique physical characteristics and high chemical and thermal stability, gallium nitride is a promising material for the creation of new-generation microelectronic and nanoelectronic devices [7–9], gas sensors, and applications in power electronics [10, 11].

In general, the physical properties of thin films are largely determined by the methods of production, application modes, subsequent technological techniques, and the targeted introduction of impurities, which create varying degrees of perfection in the samples obtained. Based on this, this work investigates thin $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films, in which some of the Ga^{3+} ions are replaced by Al^{3+} ions. This replacement did not require local compensation of the electric charge. At the same time, thin AlN films are also promising components in optoelectronic devices, micro- and nanoelectronics [12–14].

Considering the above, this work investigates the long-wave edge of the fundamental absorption band of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films ($x = 0, 0.03, 0.07$) and analyses it using a model of a heavily doped or defective semiconductor in a quasi-classical approximation. The studied films were obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering, the use of which leads to the deposition of the most homogeneous and perfect multicomponent semiconductor and dielectric films [15].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) on sapphire (Al_2O_3) substrates were obtained by radio-frequency ion-plasma sputtering in a nitrogen atmosphere. The film thicknesses ranged from 0.3 to 0.8 μm . The working gas pressure in the chamber ranged from $5 \cdot 10^{-3}$ to $5 \cdot 10^{-2}$ Torr. The substrate temperature during film deposition was of 600°C.

The structure and phase composition of the obtained films were

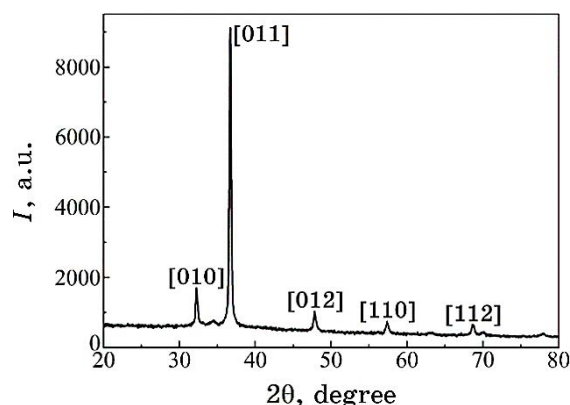


Fig. 1. X-ray diffractograms of thin GaN films obtained by RF sputtering in an N_2 atmosphere on a sapphire substrate.

studied by x-ray diffraction analysis using a Shimadzu XDR-600 device. The studies showed the presence of polycrystalline structures with a predominant orientation in the (002) plane for all types of films. The diffractograms for all films are practically identical and coincide with the diffractograms of pure GaN films. The characteristic x-ray diffractograms of thin GaN films obtained by radio-frequency ion-plasma sputtering in a nitrogen atmosphere are shown in Fig. 1. The description and analysis of the diffractogram data are given in our previous work [16].

Elemental analysis of the obtained films was performed using an OXFORD INCA Energy 350 energy dispersive spectrometer. The studies were performed at several points on the sample surface. The analysis results showed that the percentage content of the components in the obtained films corresponded to their percentage content in the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ compound ($x = 0, 0.03, 0.07$).

The optical transmission spectra of the obtained films were measured on a CM 2203 spectrofluorometer with a Hamamatsu R928 measuring head at 295 K.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The characteristic absorption spectra of thin films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) at a temperature of 295 K are shown in Fig. 2.

Our spectral studies show that, in the regions $h\nu < 3.50$ eV for thin GaN films, $h\nu < 3.60$ eV for thin $\text{Ga}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ films, and $h\nu < 3.90$ eV for thin $\text{Ga}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{N}$ films, the spectral dependence of the absorption coefficient $\alpha(h\nu)$ is described by the empirical Urbach's rule [17]. Analytically, the dependence of the Urbach's rule

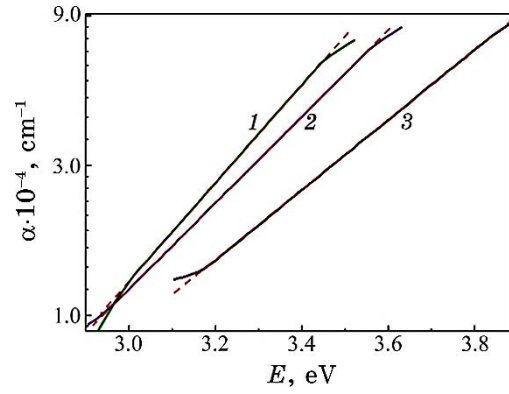


Fig. 2. Edge absorption spectrum of thin films of GaN (1), Ga_{0.97}Al_{0.03}N (2), and Ga_{0.93}Al_{0.07}N (3) obtained by RF sputtering in a nitrogen atmosphere at 295 K.

is given by the expression [18]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[-\frac{\sigma}{kT} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (1)$$

where the value σ , which characterizes the slope of the spectral dependence $\ln \alpha = f(h\nu)$, is given as

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{h\nu_{ph}} \operatorname{th} \frac{h\nu_{ph}}{2kT}. \quad (2)$$

Here, α_0 , $h\nu_0$ and σ_0 are approximation parameters, and $h\nu_{ph}$ generally corresponds to the average energy of phonons that interact with excitons in the sample and make the main contribution to the fundamental absorption edge.

The exponential form of the fundamental absorption edge is also observed in strongly doped or defective semiconductors. Therefore, in general, the screened Coulomb interaction caused by defects in the crystal structure, including phonons, is considered [19]. Since the studied films have a polycrystalline structure [16], it is necessary to take into account the presence of structural defects, among which grain boundaries and surfaces play an important role.

Based on the above, the fundamental absorption edge region is approximated by a slightly modified relation (1):

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[-\frac{1}{\gamma} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (3)$$

where the parameter γ characterizes the disorder of the crystal lat-

tice [16]:

$$\frac{1}{\gamma} = \begin{cases} \sigma/(kT), & \alpha \geq \alpha'; \\ 1/\gamma, & \alpha < \alpha'. \end{cases} \quad (4)$$

In expression (4), the upper term describes ‘phonon’ disorder, while the lower term describes ‘defect’ disorder due to structural defects (vacancies, dislocations, impurities, intergranular boundaries, surfaces). Considering that the edge absorption measurements for all three types of films were performed at the same temperature of 295 K (Fig. 2), the differences in the absorption coefficients for the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0, 0.03, 0.07$) are mainly determined by the lower term in expression (4), which is caused by the peculiarities of structural defects. Having determined the crystal lattice disorder parameter γ from Fig. 2, we can conclude that the least disorder is observed in thin GaN films. The parameter γ determined by the slope of the dependence $\ln\alpha = f(h\nu)$ at 295 K is 0.31 eV in thin GaN films, 0.35 eV in thin $\text{Ga}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ films, and 0.43 eV in $\text{Ga}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{N}$ films. The characteristic values of the γ parameters in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films ($x=0, 0.03, 0.07$) are given in Table.

To describe the obtained spectral dependence of edge absorption in thin films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0, 0.03, 0.07$), we used a model of a heavily doped or defective semiconductor. The choice of this model is fully consistent with our previous studies [20], which showed that the concentration of free charge carriers in thin films of $\text{Ga}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$ is $N \approx 9.38 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, and in thin films of $\text{Ga}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{N}$, the value is $N \approx 6.75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. At the same time, according to Ref. [21], in heavily doped degenerate semiconductors, the concentration of charge carriers exceeds 10^{16} cm^{-3} and can reach up to 10^{20} cm^{-3} .

Based on the theoretical model of a heavily doped or defective semiconductor in a quasi-classical approximation [22], the density of energy states caused by fluctuations in the concentration of charged anionic vacancies decreases into the forbidden zone according to an exponential law:

$$\rho(E) = \frac{m^{*3/2} \Delta^{1/2}}{4\pi^2 \hbar^3} (\Delta/E)^{3/2} \exp(-E^2/\Delta^2). \quad (5)$$

TABLE. Parameters of the quasi-classical approximation for describing edge absorption in thin $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films ($x=0, 0.03, 0.07$).

Thin film	γ , eV	m^*/m [20]	N , cm^{-3} [20]	a , nm	r_s , nm	Δ , eV
GaN	0.31	0.058		5.25		
$\text{Ga}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{N}$	0.35	0.133	$9.38 \cdot 10^{17}$	2.29	3.84	$5.31 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ga}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{N}$	0.43	0.198	$6.75 \cdot 10^{18}$	1.54	2.27	$10.94 \cdot 10^{-2}$

In expression (5), Δ is the root-mean-square potential, which determines the blurring of zones due to the disordered arrangement of vacancies:

$$\Delta = \left(\frac{4\pi N r_s e^4}{\varepsilon^2} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

where N is the vacancy concentration, r_s is the screening radius, which is equal to

$$r_s = \frac{a}{2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/6} \frac{1}{(N a^3)^{1/6}}, \quad (7)$$

and a is radius of the ground state:

$$a = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m^* e^2}, \quad (8)$$

m^* is effective mass of charge carriers, ε is dielectric permeability of the sample.

The physical meaning of the root-mean-square potential Δ is that the root-mean-square fluctuation of the number of impurities or defects in the volume r_s^3 is of the order of $(N r_s^3)^{1/2}$, and the potential energy of an electron in the field of such a fluctuation is $\Delta = e^2 (\varepsilon r_s)^{-1} (N r_s^3)^{1/2}$. Based on the results of Ref. [22], the main contribution to the root-mean-square potential is made by fluctuations of scale r_s . The energy of the ground state in the well is higher than the bottom of the well by an order of magnitude $E_s = \hbar^2 / (m r_s^2)$.

To find the values included in expressions (5)–(8), we will use the results of a previous study [20]. The values of the refractive index n required to determine the dielectric permeability $\varepsilon = n^2$ were determined by extrapolating the dependence $n(h\nu)$ defined for the region of transparency and weak absorption [20] to the studied energy region. The values of the effective mass of free charge carriers m^* in thin films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) are also taken from Ref. [20].

The obtained values of the parameters of the quasi-classical approximation model for describing edge absorption in thin $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films ($x = 0, 0.03, 0.07$) are given in Table.

When analysing the results obtained, it should be noted that they are consistent with the results of studies of a number of other semiconductor compounds. For example, the Bohr radius a in n -InSb is quite large: $a \approx 60$ nm [22]. At the same time, in oxide compounds, it is significantly smaller; in particular, in the 0.9ZrO_2 – $0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ fannite, the radius $a = 0.4$ nm [23]. In thin films of β - Ga_2O_3 , de-

pending on the heat-treatment atmosphere, a varies from 0.6 to 0.8 nm [24], and in thin films of Y_2O_3 , depending on the heat-treatment atmosphere, the value of a varies from 0.91 to 0.99 nm [25]. As can be seen from Table, the values of a obtained by us are slightly higher than in oxide compounds, although significantly lower than in n -InSb.

It is characteristic that with an increase in the Al content in thin films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, there is a decrease in the values of both the ground-state radius a and the screening radius r_s . At the same time, it has been established that in the studied range of Al concentrations, the value of the screening radius $r_s \propto a$.

The results we obtained for the root-mean-square potential Δ also agree quite well with the results of studies of a number of wide-bandgap oxide semiconductors. In particular, according to Ref. [23], for fannite, $\Delta = 7.22 \cdot 10^{-2}$ eV. In thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, depending on the conditions of preparation, the value of Δ varies from $4.78 \cdot 10^{-2}$ eV to $23.30 \cdot 10^{-2}$ eV [24]. In thin films of Y_2O_3 , when the heat treatment atmosphere is changed, the value of Δ varies from $1.51 \cdot 10^{-2}$ eV to $4.98 \cdot 10^{-2}$ eV. As can be seen from Table, the values of Δ obtained by us for thin films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) are quite close to the above values.

4. CONCLUSIONS

The studies show that the edge of the long-wave band between the zone absorption in thin films of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.03, 0.07$), obtained by radio-frequency sputtering in a nitrogen atmosphere, is well described by the empirical Urbach's rule. To analyse the experimental results, previous studies were analysed and a theoretical model was used, which is applied to describe a heavily doped or defective semiconductor in a quasi-classical approximation. The use of this model made it possible, depending on the composition of the film, to determine the ground-state radius a , the screening radius r_s , and the root-mean-square potential Δ . It was found that an increase in the Al content in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films reduces the values of a and r_s and leads to an increase in the root-mean-square potential Δ .

REFERENCES

1. Lakshman Srinivasan, Cyril Jadaud, François Silva, Jean-Charles Vanel, Jean-Luc Maurice, Erik Johnson, Pere Roca i Cabarrocas, and Karim Ouaras, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **41**, Iss. 5: 053407 (2023); <https://doi.org/10.1116/6.0002718>
2. F. Roccaforte and M. Leszczynski, *Nitride Semiconductor Technology. Power Electronics and Optoelectronic Devices* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

- KGaA: 2020).
3. C. M. Furqan, Jacob Y. L. Ho, and H. S. Kwok, *Surfaces and Interfaces*, **26**: 101364 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101364>
 4. Sujana Rajbhandari, Jonathan J. D. McKendry, Johannes Herrnsdorf, Hyunhae Chun, Grahame Faulkner, Harald Haas, Ian M. Watson, Dominic O'Brien and Martin D. Dawson, *Semicond. Sci. Technol.*, **32**: 023001 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6641/32/2/023001>
 5. Bing Xiong, Lai Wang, Zhibiao Hao, Jian Wang, Yanjun Han, Hongtao Li, Jiadong Yu, and Yi Luo, *Laser Photonics Rev.*, **16**, Iss. 1: 2100071 (2022); <https://doi.org/10.1002/lpor.202100071>
 6. Michael A. Reshchikov, *Solids*, **6**, Iss. 3: 52 (2025); <https://doi.org/10.3390/solids6030052>
 7. M. Monisha, Shyam Mohana, D. S. Sutarb, and S. S. Majora, *Semicond. Sci. Technol.*, **35**, Iss. 4: 045011 (2020); doi:10.1088/1361-6641/ab73ec
 8. Aoxue Zhong, Lei Wang, Yun Tang, Yongtao Yang, Jinjin Wang, Huiping Zhu, Zhenping Wu, Weihua, Tang, and Bo Li, *Chin. Phys. B*, **32**: 076102 (2023); doi:10.1088/1674-1056/acb8a
 9. V. Bondar, I. Kucharsky, B. Simkiv, L. Akselrud, V. Davydov, Yu. Dubov, and S. Popovich, *phys. stat. sol. (a)*, **176**, No. 1: 329 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199911\)176:1<329::AID-PSSA329>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199911)176:1<329::AID-PSSA329>3.0.CO;2-E)
 10. Sarmad Fawzi Hamza Alhasan, Mothana A. Hassan, Zaid T. Salim, Reem M. Khalaf, Makram A. Fakhri, Motahher A. Qaeed, Ahmed A. Al-Amiery, and Subash C. B. Gopinath, *Int. J. of Nanoelectronics and Materials*, **18**: 227 (2025); <https://doi.org/10.58915/ijneam.v18iJune.2358>
 11. Salvatore Musumeci and Vincenzo Barba, *Energies*, **16**: 3894 (2023); <https://doi.org/10.3390/en16093894>
 12. Nanxi Li, Chong Pei Ho, Shiyang Zhu, Yuan Hsing Fu, Yao Zhu, and Lennon Yao Ting Lee, *Nanophotonics*, **10**, No. 9: 2347 (2021); <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0130>
 13. W. Alan Doolittle, Christopher M. Matthews, Habib Ahmad, Keisuke Motoki, Sangho Lee, Aheli Ghosh, Emily N. Marshall, Amanda L. Tang, Pratyush Manocha, and P. Douglas Yoder, *Appl. Phys. Lett.*, **123**: 070501 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0156691>
 14. Milena Beshkova and Rositsa Yakimova, *Vacuum*, **176**: 109231 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109231>
 15. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, and Hideaki Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (William Andrew Inc. publishing–Springer-Verlag GmbH&Co. KG: 2004).
 16. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, M. V. Protsak, I. I. Medvid, I. M. Kofliuk, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **22**, Iss. 2: 287 (2024); <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.287>
 17. Franz Urbach, *Phys. Rev.*, **92**, Iss. 5: 1324 (1953); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
 18. M. V. Kurik, *phys. stat. sol. (a)*, **8**, Iss. 1: 9 (1971); <https://doi.org/10.1002/pssa.2210080102>
 19. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (New York: Dover Publications, Inc.: 1971).
 20. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. M. Kofliuk, I. I. Medvid, and

- M. V. Protsak, *Physics and Chemistry of Solid State*, **26**, No. 2: 203 (2025); <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.203-208>
21. E. F. Schubert, *Physical Foundations of Solid-State Devices* (New York: Rensselaer Polytechnic Institute Troy: 2006); http://nadirpoint.de/Physik_Lit_PDF/65.pdf
 22. A. L. Éfros, *Soviet Phys. Uspekhi*, **16**, No. 6: 789 (1974); <https://doi.org/10.1070/PU1974v016n06ABEH004090>
 23. N. D. Dovga, *Phys. Electron.*, **33**: 86 (1986) (in Russian).
 24. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **88**, Iss. 2: 257 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01166-8>
 25. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharsky, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **88**, Iss. 6: 1152 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01292-x>

PACS numbers: 07.60.Rd, 61.05.cp, 68.37.Hk, 78.20.Ci, 78.40.Fy, 78.67.Sc, 85.60.Gz

Response of Self-Powered CuS/Si-Nanostructured-Heterojunction Photodetectors to Green Light at 530 nm

Sabah Salman Hamdi¹, Huda Saadi Ali², and Iftikhar Mahmood Ali³

¹*College of Computer Science and Mathematics,
University of Tikrit,
Salahddin Str.,
3400 Tikrit, Iraq*

²*College of Energy and Environmental Sciences,
Department of Renewable Energy,
Al-Karkh University of Science,
Haifa Str.,
Al-Karkh, Iraq*

³*College of Science, Physics Department,
University of Baghdad,
Al-Jadriya Str.,
Baghdad, Iraq*

This study uses a series of CuS/Si-heterojunction self-powered visible-light photodetectors through chemical spray pyrolysis (CSP) technique at a substrate temperature of 300°C. The thickness of the prepared thin films is of about 228.4 nm measured by cross-sectional thickness. Various characterization techniques are used to investigate the structural and optical properties of the prepared thin films. The XRD results show that the CuS film has a polycrystalline nature, covellite-hexagonal structure, and preferred orientation along (100) planes. FESEM results show the formation of nanostructures consisting of stone-like shapes. The UV-visible absorbance spectra are recorded in range 300–1100 nm to investigate the optical characteristics. The results show that the absorption-coefficient value is $\alpha > 10^4$ for film that, in turn, proves that the prepared thin films are likely to have direct electronic transitions. The value of the optical energy gap is of 2.58 eV. Simultaneously, diode behaviour is illustrated by voltage-current characteristic. Also, the manufactured layers show an excellent figure of merit as a function of wavelength. The optical response is $R = 16.881 \mu\text{A/W}$ and the specific detectivity is $D^* = 9.25 \cdot 10^{16}$ Jones, and the highest quantum-efficiency value is of 39.495 at 530 nm. The well-directed response at the wavelength of 530 nm indicates that the p-CuS/n-Si heterogeneous photodetectors have a great potential for applications. This sensitivity to green light indicates that these photodetectors

are particularly effective at detecting green wavelengths.

У цьому дослідженні використовується серія фотодетекторів видимого світла з власним живленням на основі гетеропереходу CuS/Si, одержаних методом хемічної розпорошувальної піролізу (CSP) за температури підкладки у 300°C. Товщина одержаних тонких плівок становила близько 228,4 нм, виміряна за товщиною поперечного перерізу. Для дослідження структурних та оптичних властивостей одержаних тонких плівок було використано різні методи характеристизації. Результати рентгенівської дифракції (XRD) показали, що плівка CuS має полікристалічну природу, ковеллінового типу гексагональну структуру та переважну орієнтацію вздовж площин типу (100). Результати сканівної електронної мікроскопії (FESEM) показали утворення наноструктур, що складаються з каменеподібних форм. Спектри вбирання в УФ-видимому діапазоні було записано в діапазоні 300–1100 нм для дослідження оптичних характеристик. Результати показали, що значення коефіцієнта вбирання становить $\alpha > 10^4$ для плівки, що, у свою чергу, довело, що одержані тонкі плівки, ймовірно, мають прямі електронні переходи. Значення оптичної забороненої щільності становило 2,58 еВ. Одночасно поведінка діоди ілюструється залежністю напруги від струму. Також виготовлені шари продемонстрували чудову залежність якості від довжини хвилі. Оптична чутливість становила $R = 16,881$ мкА/Вт, питома виявлювальна здатність — $D^* = 9,25 \cdot 10^{16}$ Джонс, а найвище значення квантової ефективності становило 39,495 на довжині хвилі у 530 нм. Добре спрямована чутливість на довжині хвилі у 530 нм вказує на те, що гетерогенні фотодетектори *p*-CuS/*n*-Si мають великий потенціал для застосування. Ця чутливість до зеленого світла вказує на те, що ці фотодетектори особливо ефективні для виявлення зелених довжин хвиль.

Key words: copper sulphide, voltage–current characteristic, spectral response, rise time, optical characteristics.

Ключові слова: сульфід Купруму, вольтамперна характеристика, спектральна чутливість, час наростання, оптичні характеристики.

(Received 26 July, 2024; in revised form, 11 September, 2024)

1. INTRODUCTION

CuS is an important direct-band gap *p*-type semiconductor that is often widely used in solar cells [1], batteries, supercapacitors, and photocatalysis [2] due to its excellent optical and electrical properties. Furthermore, the Cu and S elements, which make up CuS, are abundant on the earth and non-toxic. This is why CuS has gradually gained attention in recent years. There is strong mixing between the *s*- and *p*-orbitals of S and external *s*- and *p*-orbitals of Cu that results in the bonding bonds showing covalent-bonding properties

rather than ionic properties [3, 4]. According to reports, most of the chalcogenides, the compound Cu_xS has many phases depending on the compounds' ratio of copper to sulphur. There is the compound Cu_xS at room temperature with five known stable phases starting from the phase of chalcocite Cu_2S . The copper-rich phase has an orthorhombic system, the digenite phase has a cubic system, and the anillite phase has a cubic system and ends with the sulphur-rich covellite phase CuS and has a hexagonal system [3, 4]. Capriati CuS is characterized by the fact that it crystallizes in a hexagonal form and is found in the form of mass, thin layers, or granules spread in other copper metals, with a density of $4.6\text{--}4.76\text{ g/cm}^3$. The CuS thin film is of great importance in industrial applications, where photovoltaic applications are used to manufacture solar cells, which are important new energy sources. The most famous solar cells are the $\text{CdS/Cu}_x\text{S}$; the preferred phase in these cells is chalcocite Cu_2S as well as cell $\text{Cu}_x\text{S}/(\text{Cd,Zn})\text{S}$ [4–6], and it is also used in thermal photovoltaic (photothermic) conversion for solar energy, and thin film of CuS also works as absorbing coatings for sunlight, where they have a high absorption coefficient of visible wavelengths and are used as selective radiation filters on architectural windows for the control of solar radiation in warm climates, and good reflectivity of infrared wavelengths that has been used in thermal-mirror coatings; in addition, these thin films can be used as electrically-conductive coatings coated with organic polymers [7, 8] and in the manufacture of compounds involved in multidevice and multilayer structures (multijunction-type multilayer heterojunctions) [9].

2. EXPERIMENTAL DETAILS

In this work, copper sulphide nanoparticles were prepared at 200°C using the chemical pyrolysis spray method. Firstly, 0.005 M $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 100 ml of deionized water, and 0.01 ml of thiourea $\text{Cs}(\text{NH}_2)_2$ was dissolved in 100 ml of deionized water as starting materials for Cu and S ion sources. After that, an equal volumetric ratio (1:1) of both solutions is taken and mixed; the solutions are placed on magnetic stirrer for 10 min to ensure complete dissolution and obtain a homogeneous and transparent blue solution. Finally, copper-sulphide nanoparticles were obtained.

CuS solution is deposited on Si substrates at a temperature of 200°C . The distance between the nozzle and substrates is of 28 cm because more than that causes the evaporation of material before it reaches the bases. The n -Si wafer has electrical resistivity of $1\text{--}10\ \Omega\cdot\text{cm}$ with (111) orientation and thickness of $500 \pm 25\ \mu\text{m}$, when it was cut into pieces of $1.25 \times 1.25\text{ cm}^2$ dimensions and was cleaned with HF acid diluted with methanol in a ratio of 1:9, left Si sub-

strates inside this acidic solution for a minute and then rinse with distilled water and repeated cleaning with distilled water for 3 times to ensure the disposal of the remnants of the solution, after which the samples were dried well, CuS films were deposited at a substrate, and samples were annealed at 300°C for half an hour.

The *p*-CuS/*n*-Si heterojunction was prepared by chemical pyrolysis spray method. Aluminium electrodes were deposited by vacuum thermal-evaporation system under low pressure of about $5 \cdot 10^{-5}$ mPa and thickness of 200 nm. Aluminium electrodes were deposited on top of the films, and the silicon underside and the shape of the prepared photodetector became as in the illustrating diagrams below.

Optical measurements for all prepared films have been done using a spectrometer type UV-visible spectra photometer-1800 for the wavelength range 180–1100 nm. The current–voltage (*I*–*V*) characteristics are investigated using a 2450 Keithley electrometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structure

The results of x-ray diffraction (XRD) for the CuS film and the hexagonal system are shown in the preferred growth direction (100) (Fig. 1) of the film. Peak positions at the angles $2\theta \cong 25.32, 32.82, 33.94, 39.39, 49.64, 68.26$ correspond to (100), (102), (103), (105), (108), and (1011), respectively, and this is consistent with the results of the study [11], which have been compared with the standard card (ICDD) numbered (00-006-0464) for copper sulphide.

Table shows the structural parameters for standard peaks. The average crystallite size is calculated using the Scherer equation [12]

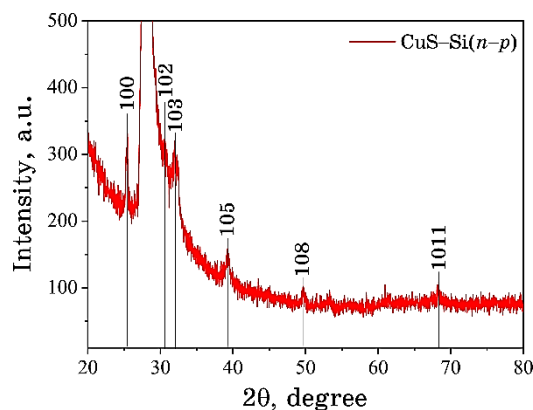


Fig. 1. Thin CuS/Si film XRD-pattern preparation.

TABLE. Structural parameters of *p*-CuS/*n*-Si.

Sample	2Θ	hkl	$D_{hkl}, \text{\AA}$	$FWHM$	D, nm
CuS	25.32	(100)	3.558	0.3464	27.0
	32.78	(102)	2.728	0.3464	24.98
	33.94	(103)	2.641	0.1732	50.11
	39.39	(105)	2.28	0.4224	18.6
	49.64	(108)	1.83	0.6336	12.3
	68.26	(1011)	1.37	0.6336	13.6

$$D_{ave} = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (1)$$

where $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ is the x-ray wavelength (K_{α} -line), θ is the Bragg's diffraction angle, β [in radians] is the full-width at half-maximum (also called $FWHM$); it was found that the measured crystallite size values fall within the range 6.8–50.11 nm.

Through the study of the surface morphology of the prepared film by SEM, it is clear from Fig. 2, *a*, *b*, *c* that the film structure consists of stone-like shapes of nanostructured very regularly and that the surfaces of the prepared films have homogeneous distribution, dense, and free of spaces or characteristic islands; this is consistent with [11, 16].

The film thickness was measured using the cross-section technique in the scanning electron microscope device. It was found that the film features are uniform and moderately deposited. The average thickness of the film is of 228.4 nm, as shown in Fig. 2, *b*.

3.2. Optical Properties

Figures 3, *a*, *b* show the absorption and absorbance coefficients, respectively. As seen, the absorption spectra as a function of wavelength. The findings indicated that the films exhibited the most excellent absorbance level in the visible range of the electromagnetic spectrum, specifically between 300 and 700 nm. This is consistent with the information shown in Fig. 6, *a*, which relates to the sensitivity of a material to light.

The results showed that the absorption coefficient increases with the increase in photon energy of the prepared films, as the greatest values of the absorption coefficient are at high photon energies of 4–4.3 eV; this indicates the occurrence of the absorption process in this range (which includes the optical absorption edge) and the possibility of electronic transitions between the valence and conduction bands.

All these results are consistent with the data of studies [13, 14].

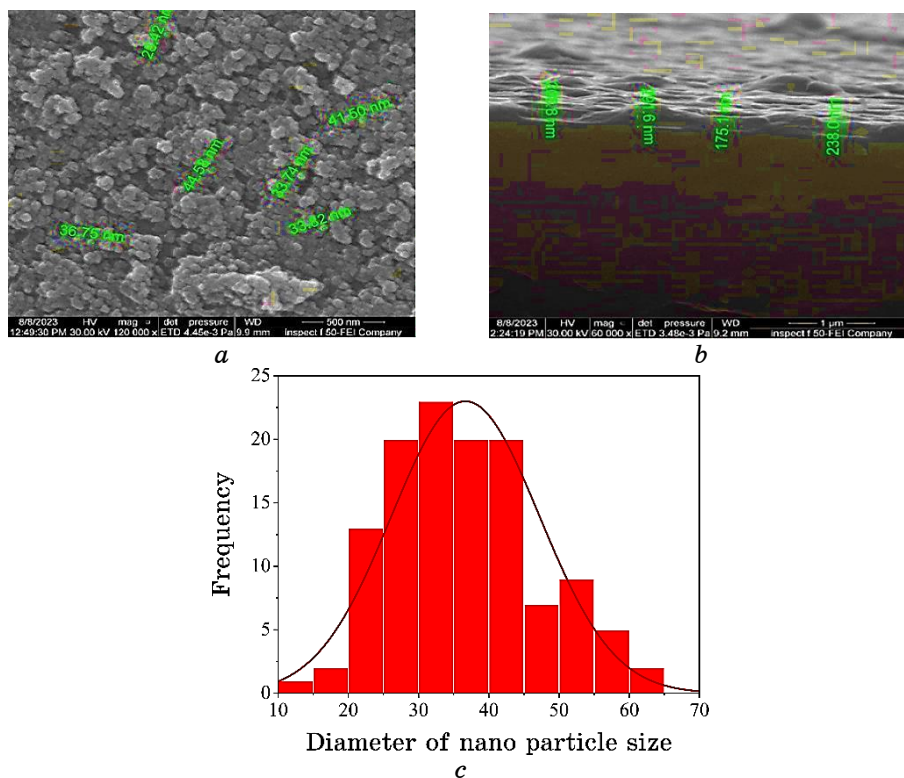


Fig. 2. CuS/Si thin film (a) FESEM pattern preparation, (b) cross section of CuS deposited on *n*-Si, (c) granular distribution rate.

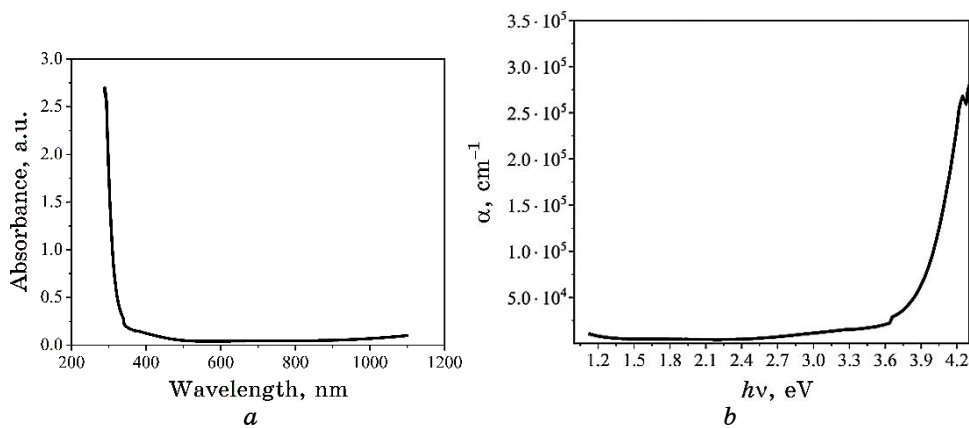


Fig. 3. (a) The absorption of CuS; (b) the absorption coefficient of CuS.

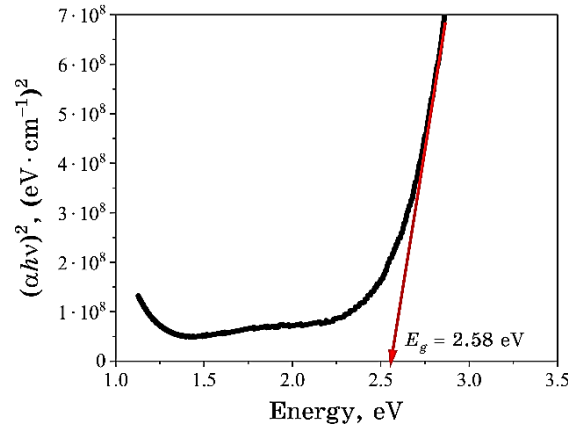


Fig. 4. A Tauc plot for the energy gap of CuS.

The energy gap value was calculated to estimate the difference between the valence and conduction bands, which can help determine the materials' electrical, thermal, and electronic properties.

The Tauc formula in Eq. (2) determines the direct energy gap:

$$\alpha h\nu = \beta (h\nu - E_g)^r, \quad (2)$$

where β is a constant, α is the absorption coefficient; $h\nu$ is the incident photon's energy; E_g is the optical bandgap, and $r=1/2$ is the direct allowed transition.

Since the transitions are of the direct allowed type, *i.e.*, the value of the constant $r=1/2$, and by drawing the relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and the energy of the incident photon $h\nu$, through the extension of the straight part of the curve to determine the point of intersection of $(\alpha h\nu)^2$ with the Ox axis of the photon energy $h\nu$, where $(\alpha h\nu)^2=0$, that represents the value of the optical energy gap and, as shown in Fig. 4, where it was found, the optical energy-gap value of copper sulphide with a thickness of 228.4 nm for these films was of 2.58 eV corresponding to Eq. (2), which represents the Tauc equation, and this is consistent with Refs. [8, 18].

3.3. Spectral Response Characteristics

Figure 5 shows the voltage-current behaviour achieved in the $p-n$ visible-light detector, where the emission current was reached in the dark and illumination at wavelengths of 405–460–500–530–575–625–720 nm. A decrease in emission current was observed; af-

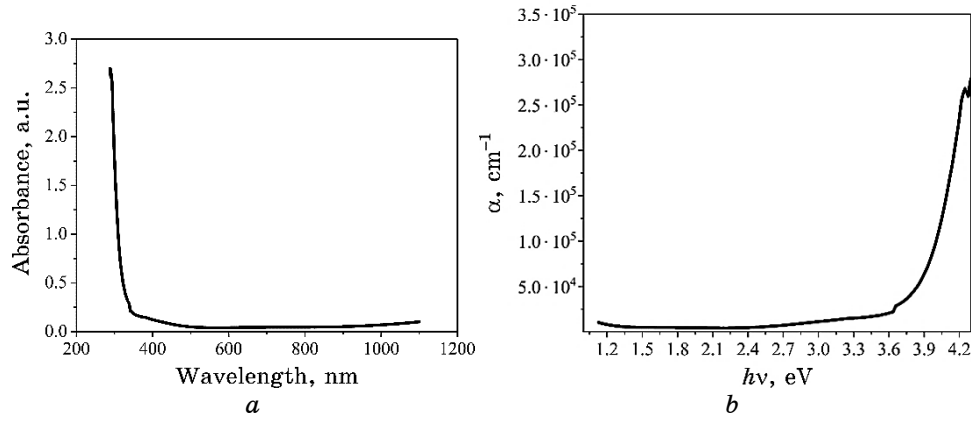


Fig. 5. Current–voltage characteristics of the fabricated CuS/Si photodetector.

ter that, an improved value was reached under lighting, and this can be detected by the spectral response, R , which represents the ratio of acquired light current/applied light intensity, $I_{ph}/P_{illumination}$. R is one of the important detector parameters, especially, with the large energy gap, by which the spectral range through which the detector operates, and Fig. 6, *a* shows the spectral response for heterojunction CuS/Si. We find that the highest value of R is $R = 16.881 \mu A/W$ at the wavelength of 530 nm to the absorption of light of these lengths in the depletion zone and on its edges, but after the wavelength of 530 nm, the response decreases with increasing wavelength, where the film is transparent, and as a result, the response decreases. The increase in spectral response can be attributed to the enlargement of atomic size, enhanced growth rate, reduction in crystal defects, increased film thickness, and improved crystal structure.

Figure 6, *b* depicts the specific detectivity D^* , which is calculated using the expression $R/(2eI_D)^{1/2}$, where e is the charge of a free electron ($1.6 \cdot 10^{19}$ C) and I_D is the dark current [15, 19]. The CuS film exhibited an energy gap of 2.58 eV corresponding to a wavelength of 496 nm. This is calculated in Fig. 4 and is closest to the wavelength of the light source used in the experiment. The highest D^* value, $9.25 \cdot 10^{16}$ Jones, was observed at a wavelength of 530 nm. An increase in detectivity indicates fewer structural defects and reduced noise current significantly improving detectivity. Figure 6, *c* illustrates the quantum efficiency of the detector, which remaps the behaviour of R and D^* , accordingly. The maximum quantum efficiency calculated as $(I_{ph}/e)(P_{illumination} h\nu) \cdot 100\%$ was of 39.495 at 530 nm. This increase in quantum efficiency at the incident wave-

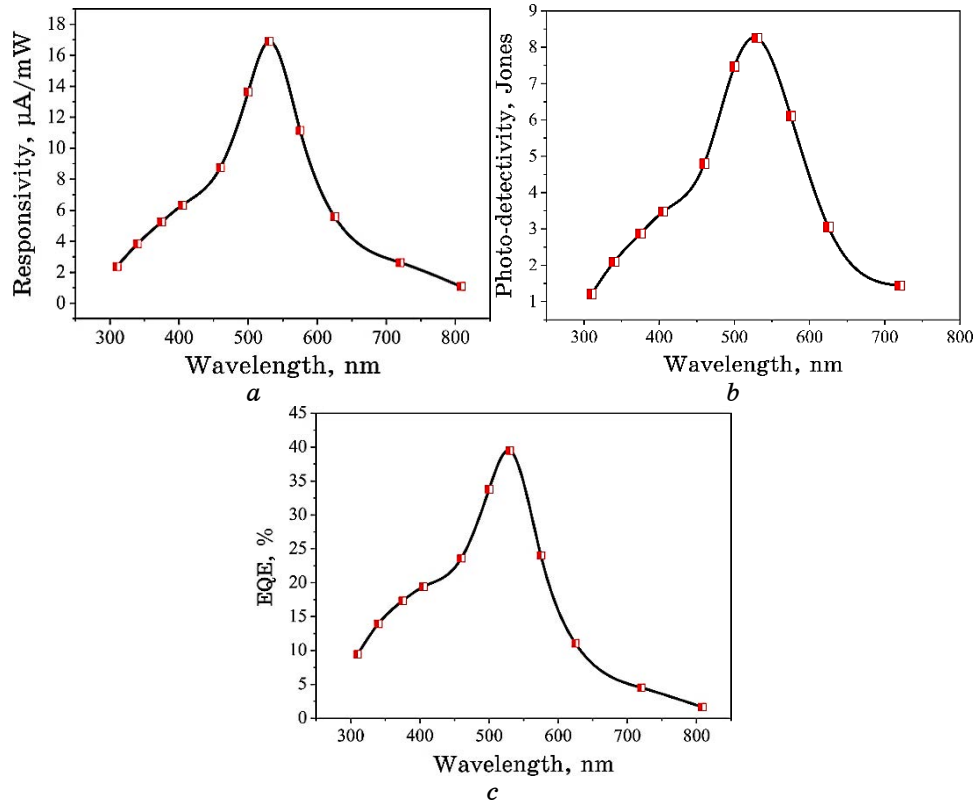


Fig. 6. (a) Photoresponsivity, (b) photodetectivity, and (c) external quantum efficiency of the fabricated CuS/Si photodetector.

length is due to reduced structural defects. Both R and D^* are critical for evaluating a photodetector light response and sensitivity performances, while the external quantum efficiency (EQE) assesses the detector efficiency in converting photons into electric current.

Under dark and illuminated conditions, across three iterations with a pulse width (of 25 sec), the time-dependent property of p -CuS/ n -Si visible-light detector was measured. The detector exhibited a strong response over three cycles, demonstrating a significant response time. The response time/full time ratio was found to be of 0.32 and 0.65 seconds, indicating a relatively fast electron injection and slower electrons/holes [16, 17, 19], as shown in Fig. 7, *a*, *b*.

4. CONCLUSION

The CuS/Si heterojunction self-powered visible-light photodetector

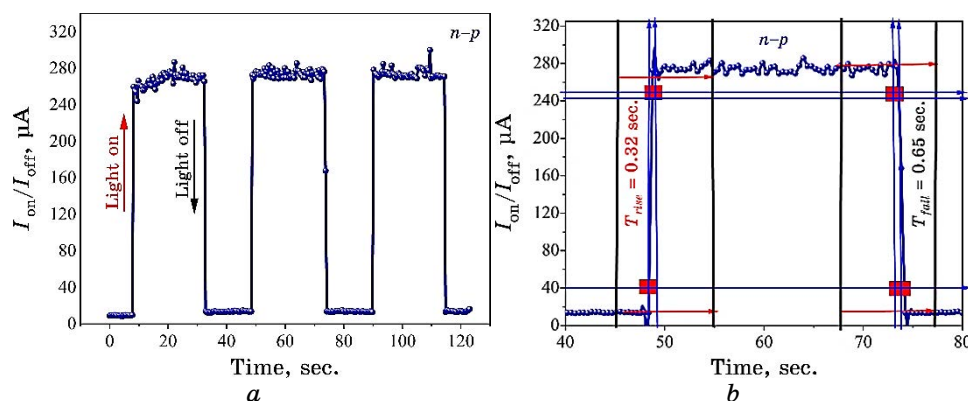


Fig. 7. (a) Switching behaviour and (b) response/recovery time of the fabricated CuS/Si photodetector.

exhibited high efficiency, when operated at a substrate temperature of 200°C. Detailed analysis of the structural, morphological, and optical characteristics of the developed layer revealed a nanoscale dendritic structure and an optical band gap of 2.58 eV. The optimal device showed significant performance advantages at relatively low bias voltages across various wavelengths and illumination powers. Specifically, the device achieved a responsivity (R) of 16.881 $\mu\text{A}/\text{W}$, a specific detectivity (D^*) of $9.25 \cdot 10^{16}$ Jones, and an external quantum efficiency (EQE) of 39.495 at a wavelength of 530 nm, and an illumination power of 50 mW/cm^2 . The switching behaviour was characterized by response and recovery times of 0.32 and 0.65 seconds, respectively.

REFERENCES

1. M. S. Hamed and G. T. Mola, *Journal of Alloys and Compounds*, **802**: 252 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.108>
2. M. Z. Ansari, S. A. Ansari, N. Parveen, M. H. Cho, and T. Song, *New Journal of Chemistry*, **42**, No. 8: 5859 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8NJ00018B>
3. C. Tablero, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, No. 28: 15122 (2014); <https://doi.org/10.1021/jp502045>
4. J. Santamaria, E. Iborra, I. Mártel, G. Gonzalez-Diaz, and F. Sanchez-Quesada, *Vacuum*, **37**, Nos. 5–6: 433 (1987); [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(87\)90328-9](https://doi.org/10.1016/0042-207X(87)90328-9)
5. S. de Reguardati, J. Pahapill, A. Mikhailov, Y. Stepanenko, and A. Rebane, *Optics Express*, **24**, No. 8: 9053 (2016); <https://doi.org/10.1364/OE.24.009053>
6. F. A. Sabah, N. M. Ahmed, Z. Hassan, and H. S. Rasheed, *Procedia Chemis-*

- try, **19**: 15 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.005>
7. C. Naşcu, I. Pop, V. Ionescu, E. Indrea, and I. Bratu, *Materials Letters*, **32**, Nos. 2–3: 73 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00015-3)
8. S. Bashir, N. Iqbal, A. Jamil, A. Alazmi, and M. Shahid, *Ceramics International*, **48**, No. 3: 3172 (2022);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.090>
9. Z. Sun, C. Yi, Z. Hameiri, and S. P. Bremner, *Appl. Surf. Sci.*, **555**: 149727 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149727>
10. H. Wu, J. Yu, G. Yao, Z. Li, W. Zou, X. Li, and Z. Tang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **369**: 132195 (2022);
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.070>
11. M. Xin, K. Li, and H. Wang, *Applied Surface Science*, **256**, No. 5: 1436 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.104>
12. R. H. Al-Saqa and I. K. Jassim, *Journal of Nanomaterials & Biostructures*, **18**, No. 1: 165 (2022); [doi:10.15251/DJNB.2023.181.165](https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.181.165)
13. Z. Q. Li, J. H. Shi, Q. Q. Liu, Z. A. Wang, Z. Sun, and S. M. Huang, *Applied Surface Science*, **257**, No. 1: 122 (2010);
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.047>
14. N. P. Huse, A. S. Dive, K. P. Guttu, and R. Sharma, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **67**: 62 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.msssp.2017.05.010>
15. J. Han, C. Dong, and S. Shi, *J. Mater. Chem. B*, **8**: 935 (2020);
<https://doi.org/10.1039/c9tb02597a>
16. Z. Zhao, M. Liu, K. Yang, C. Xu, Y. Guan, X. Ma, and F. Zhang, *Advanced Functional Materials*, **31**, No. 43: 2106009 (2021);
<https://doi.org/10.1002/adfm.202106009>
17. X. Li, K. Zhou, J. Zhou, J. Shen, and M. Ye, *J. Mater. Sci. Technol.*, **34**, 2342 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.06.013>
18. J. Huang and K. Pu, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **59**: 11717 (2020);
<https://doi.org/10.1002/anie.202001783>
19. N. Liu, L. Xu, S. Zhou, L. Zhang, and J. Li, *ACS Sens.*, **5**: 3607 (2020);
<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01910>

PACS numbers: 77.84.Bw, 78.20.Ci, 78.40.Fy, 78.66.Li, 78.67.Bf, 81.16.Pr, 82.30.Lp

Study of the Optical Properties of Bismuth Oxide Nanofilms Prepared by Spray Pyrolysis Method

Ahmed S. Ismail and Hanan Ridha Abd Ali

*College of Education,
Physics Department,
Tikrit University,
Tikrit, Iraq*

Bismuth oxide (Bi_2O_3) films are deposited on glass substrates using the spray pyrolysis method at different substrate temperatures within the range 250–300–350–400°C. The transmittance and absorbance show a clear change with temperature, namely, the transmittance is increasing with temperature, and this is accompanied by a decreasing in absorbance with temperature. The energy gap is varied from 2.5 eV for the films prepared at 250°C to 2.8 eV for the films prepared at 400°C. Finally, the grain sizes for Bi_2O_3 are calculated; they are appearing as sizes of 70.30, 66.25, 61.73, and 56.77 nm at temperatures of 250, 300, 350 and 400°C, respectively, revealed from x-ray spectrum by using the Debye–Scherrer method.

Плівки оксиду Бісмуту (Bi_2O_3) було нанесено на скляні підкладинки методом розпорошувальної піролізи за різних температур підкладинки в діапазоні 250–300–350–400°C. Пропускання та вбирання чітко змінювалися з температурою, а саме, пропускання збільшувалося з температурою, що супроводжувалося зменшенням вбирання з температурою. Енергетична щільність змінювалася від 2,5 еВ для плівок, виготовлених за 250°C, до 2,8 еВ для плівок, виготовлених за 400°C. Нарешті, було розраховано розміри зерен Bi_2O_3 , які виглядали як 70,30, 66,25, 61,73 та 56,77 нм за температур у 250, 300, 350 та 400°C відповідно, що було виявлено на основі рентгенівського спектру за допомогою методи Дебая–Шеррера.

Key words: Bi_2O_3 , thin films, nanoparticles, chemical spray pyrolysis method, optical properties.

Ключові слова: Bi_2O_3 , тонкі плівки, наночастинки, метод хемічної розпорошувальної піролізи, оптичні властивості.

(Received 14 May, 2024; in revised form, 21 May, 2025)

1. INTRODUCTION

Bismuth element is a one of the fifth group elements and the compounds, which include bismuth, have a high interest because of their high sensitivity for visible light [1, 2]. Bismuth oxide is one of the transparent oxide semiconductors or conductors; it has a white to gray colour when separated from its compounds in the nature. It is a *p*-type semiconductor and has five different phases, and each phase has its own characteristics (α —monoclinic, β —tetragonal, γ —body centred cubic, δ —face centred cubic, and ε —orthorhombic) [3, 4], but the most stable structure was α -Bi₂O₃ [5]. It has a distinctive physical properties such as high conductivity, extremely wide band gap (of 2.5–3 eV), high refractive index [6–8]. Bismuth oxide was included in many applications such as solar cell [9], photodetectors [10], gas sensors [11, 12]. Several methods have been used in the preparation of thin Bi₂O₃ films such as pulsed laser deposition [13], spray pyrolysis method [14], vacuum evaporation [15], reactive magnetron sputtering [16], and dip-coating method [17]. In this study, chemical spray pyrolysis method was used in the preparation of thin Bi₂O₃ films on glass substrates. The effects of deposition substrate temperature on the optical properties of the films were investigated using UV-Visible spectrophotometer.

2. EXPERIMENTAL METHOD

Thin bismuth-oxide films have been prepared on glass substrate at different substrate temperatures of 250, 300, 350 and 400°C using spray pyrolysis method. The substrates were cleaned using local cleaning powders then washed in several steps by distilled water and alcoholic compounds. Nitric acid (3%) was used as a solvent, where 5 g of Bi(NO₃)₃·5H₂O was dissolved in 3 ml of nitric acid stirred for 10 min at room temperature. The acidity of the mixture was adjusted to the pH = 6 ± 1 by adding 5 g of KOH gradually, and then the mixture stirred again for 2 hrs using a magnetic stirrer. The reactions were performed according to the following chemical equations [18]:



Figure 1 demonstrates the spray pyrolysis system; all the parameters are set according to the Table 1.

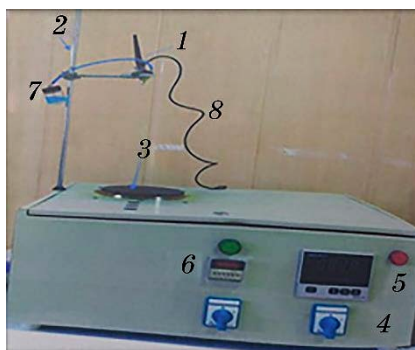


Fig. 1. Chemical spraying system: 1—spraying device; 2—spraying device holder; 3—electric heater; 4—voltage supply; 5—thermocouple; 6—electronic timer; 7—solution tank; 8—tube connected to the air pump.

TABLE 1. Spray pyrolysis system parameters.

Parameter	Value
Pressure	2.5 Par
Temperature	250–300–350–400°C
Nozzle to substrate distance	28 cm
Numbers of sprays	5 spray
Solution quantity per 5 spars	0.4 ml

3. RESULTS AND DISCUSSION

Thin films of bismuth oxide have been deposited on glass substrate at different deposition temperatures of 250, 300, 350 and 400°C. The deposition process was performed using spray pyrolysis method.

The optical properties of all films have been investigated using UV-Visible spectrophotometer; the absorbance and transmittance of the films were varied with deposition temperature as shown in Fig. 2. The transmittance for all films increases with wavelength within the visible range 320–1100 nm, and then remains constant for the wavelengths higher than visible-light wavelength. The transmittance increases with temperature due to the decrease in the films' thickness.

The absorbance of the films as a function of temperature are shown in Fig. 3: the absorbance for all films inversely proportional with wavelength, and we observe that the maximum absorption was within the visible-light wavelength; in addition, the absorbance also decreases inversely with temperature: at 250°C maximum absorbance and the minimum absorbance was recorded for the films pre-

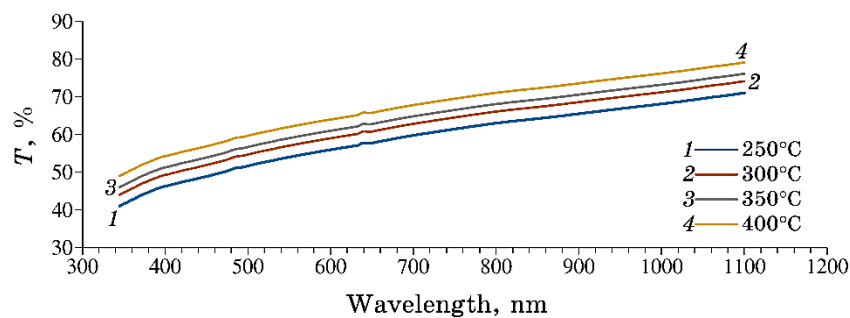


Fig. 2. Transmittance of thin Bi_2O_3 films prepared at different temperatures.

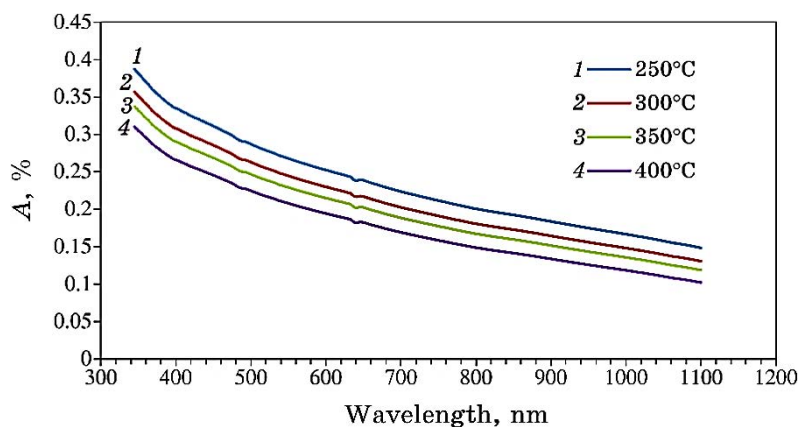


Fig. 3. Absorbance of thin Bi_2O_3 films prepared at different temperatures.

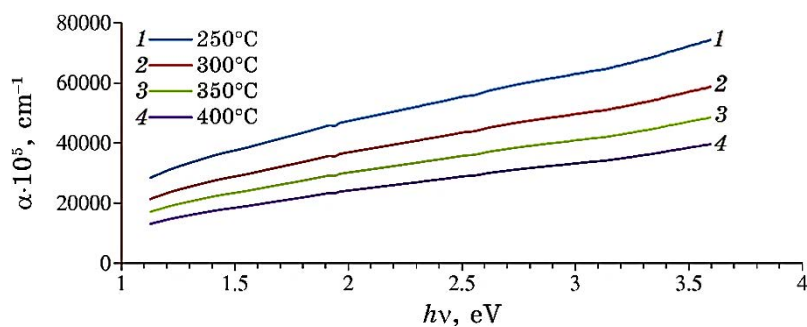


Fig. 4. The change in absorption coefficient with photon energy.

pared at 400°C due to the lowest thickness of the film.

In Figure 4, it is clear that the absorption coefficient increases

with increasing photon energy; the basic absorption edge can be identified and transition occurs between the valence and conduction bands. This indicates the electronic transitions that occurred from direct-type transfers. We find that, when the temperature increases, the absorption coefficient decreases.

The optical constants (refractive index n) also show a clear variation with both incident wavelength and deposition temperature. Figure 5 shows the refractive index; the highest refractive index is at maximum temperature of 250°C; the refractive index digresses with increasing wavelength.

The energy gap was obtained from the relation between the $(\alpha h\nu)^2$ and $(h\nu)$ according to the following equation [19]:

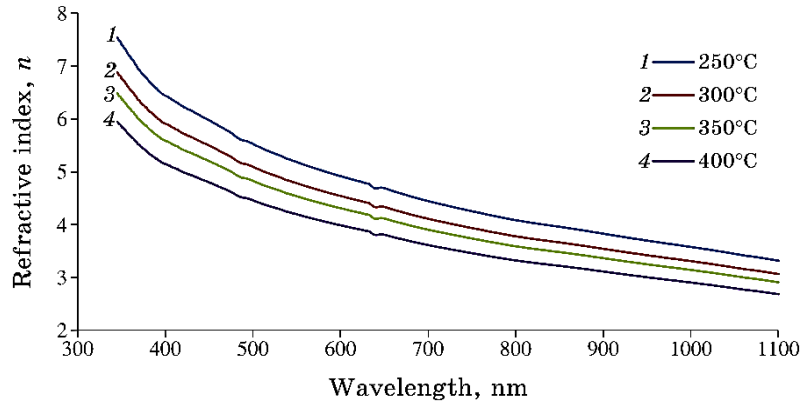


Fig. 5. Refractive index n of thin Bi_2O_3 films prepared at different temperatures.

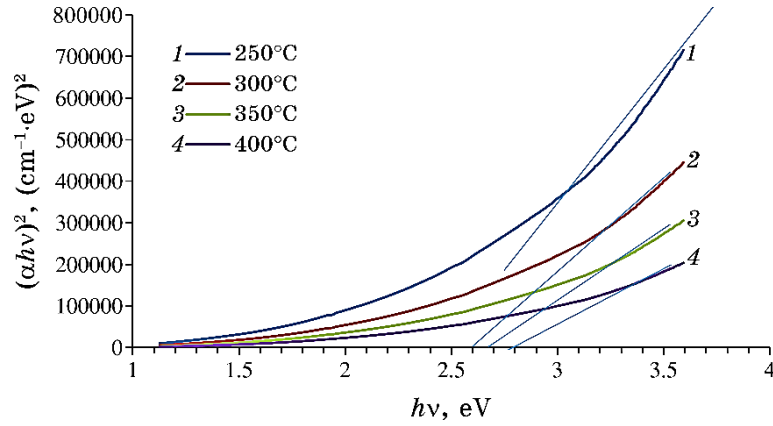


Fig. 6. Energy band gap of the films *versus* deposition temperature.

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g),$$

where α is the absorption coefficient, ν is photon frequency, and h is Planck's constant, γ is the optical-type transmission of bismuth-oxide film, B is the liner slope of the equation, and E_g is the energy gap [20, 21]; the energy gap depends on the crystal phase and crystal structure [22].

The energy gap directly increases with temperature: the band gap increases from 2.5 eV for the films prepared at 250°C to 2.8 eV for the films prepared at 400°C (Table 2).

4. X-RAY DIFFRACTION RESULTS

Figure 7 shows the XRD pattern of the as obtained thin bismuth-oxide films at different temperatures of 250°C, 300°C and 350°C on glass substrate. Data were analysed by the international centre for diffraction data cards. According to the XRD, it can see the high violating peaks at angles about $2\theta = 23^\circ$ at 250, 300 and 350°C on glass substrate; also, according to the XRD, it can see the high peaks at angles $2\theta = 27^\circ$ at 250°C. From Debye-Scherrer equation,

TABLE 2. The change in energy gap with change in temperature.

Temperatures, °C	Value of E_g
250	2.5 eV
300	2.6 eV
350	2.7 eV
400	2.8 eV

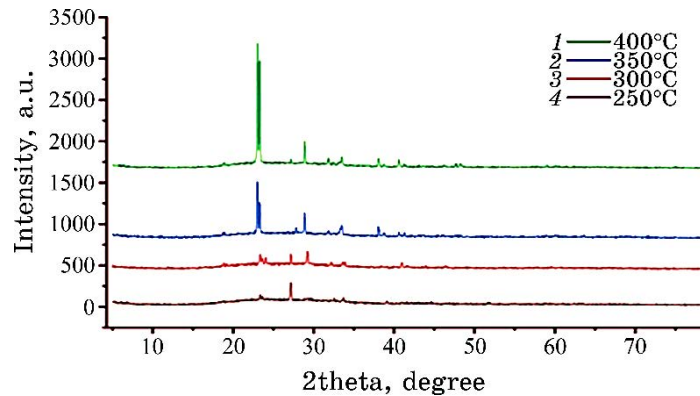


Fig. 7. XRD pattern of the thin bismuth-oxide films at various temperatures.

which is used to compute the average crystallite size of both samples, the average crystal size of D_1 and D_2 was found to be 30.284 nm and 34.896 nm, respectively.

5. CONCLUSION

In this research, thin films of bismuth oxide were prepared by chemical spray method on glass substrate at four deposition temperatures of 250, 300, 350, and 400°C. The temperature has a clear effect on optical properties, transmittance, and absorbance, as well as optical constants (refractive index) varied with deposition temperature. It was found that they increase with deposition temperature. The energy gap also increases directly with temperature; it was increased from 2.5 eV for the films prepared at 250°C to 2.8 eV for those prepared at 400°C.

REFERENCES

1. Abdullah Mahmood Hussein, Wlla Mohffod Mohammed, and Sabri Jassim Mohammed, *Journal for Pure and Applied Science*, **29**, No. 2: 387 (2017); doi:10.29196/jubpas.v26i9.1904
2. X. Wu, C. Y. Toe, C. Su, Y. H. Ng, R. Amal, and J. Scott, *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, Iss. 31: 15302 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0TA01180K>
3. Sikandar H. Tamboli, S. V. Kamat, S. P. Patil, R. B. Patil, J. B. Yadav, Vijaya Puri, R. K. Puri, and O. S. Joo, *Archives of Physics Research*, **1**, No. 4: 73 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.041>
4. Hai-Ying Jiang, Peng Li, Guigao Liu, Jinhua Ye, and Jun Lin, **3**, Iss. 9: 5119 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4TA06235C>
5. Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, *Thin Solid Films*, **199**, Iss. 2: 223 (1991); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90004-H](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90004-H)
6. H. Baqiah, Z. A. Talib, J. Y. C. Liew, A. H. Shaari, Z. Zainal, and M. F. Laimy, *Optik*, **206**: 164303 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164303>
7. S. Hamdelou, K. Guergouri, and L. Arab, *Applied Nanoscience*, **5**: 817 (2015); <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0382-6>
8. R. H. Al-Saqa, I. K. Jassim, and M. M. Uonis, *Ochrona przed Korozją*, **66**, No. 8: 243 (2023); DOI: 10.15199/40.2023.8.3
9. H. T. Fan, S. S. Pan, X. M. Teng, C. Ye, G. H. Li, and L. D. Zhang, *Thin Solid Films*, **513**, Iss. 1–2: 142 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.074>
10. Hanaa Mohammed Ibrahim, Sana Juma Ali Al. Tamimi, and Ahmed N. Abd *Journal of Physics: Conference Series*, **1032**, No. 1: 012013 (2018); doi:10.1088/1742-6596/1032/1/012013
11. N. Z. El-Sayed, *Vacuum*, **80**, Iss. 8: 860 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.10.010>
12. R. H. AL-Saqa and I. K. Jassim, *Digest Journal of Nanomaterials & Bio-*

- structures*, **18**, Iss. 1: 165 (2023);
<https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.181.165>
13. L. Eontie, M. Caraman, A. Visinoiu, and G. I. Rusu, *Thin Solid Films*, **473**, Iss. 2: 230 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.061>
 14. V. V. Killedar, C. H. Bhosale, and C. D. Lokhande, *Turkish Journal of Physics*, **22**, Iss. 8: 825 (1998).
 15. S. Patil and B. Puri, *Arch. Appl. Sci. Res*, **3**, Iss. 2: 14 (2011).
 16. Celia L. Gomez, Osmay Depablos-Rivera, Phaedra Silva-Bermudez, Stephen Muhl, Andreas Zeinert, Michael Lejeune, Stephane Charvet, Pierre Barroy, Enrique Camps, and Sandra E. Rodil, *Thin Solid Films*, **578**: 103 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.020>
 17. Madia Sahar, Zohra Nazir Kayani, Saira Riaz, and Shahzad Naseem *JOM*, **75**, Iss. 9: 3385 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05942-z>
 18. Minh Thang Le, M. Kovanda, V. Myslik, M. Vrnata, I. Van Driessche, and S. Hoste, *Thin Solid Films*, **497**, Iss. 1–2: 284 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.081>
 19. L. Sun, H. Shen, H. Shang, J. Li, and W. Wang, *Mater. Res. Express*, **5**, No. 12: Article 125503 (2018); [doi:10.1088/2053-1591/aae19b](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae19b)
 20. Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **9**, Iss. 23: 6814 (2018);
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>
 21. Jennifer B. Coulter and Dunbar P. Birnie III, *physica status solidi (b)*, **255**, Iss. 3: 1700393 (2018); <https://doi.org/10.1002/pssb.201700393>
 22. Luanhong Sun, Honglie Shen, Huirong Shang, Jinze Li, and Wei Wang, *Materials Research Express*, **5**, Iss. 12: 125503 (2018);
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae19b>

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Vj, 78.20.Ci, 78.40.Fy, 78.67.Sc, 81.16.Pr, 82.30.Lp

Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of Copper-Oxide Nanostructured Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis

Omar Ayed and Mushtaq Abed Al-Jubbori

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Mosul,
41001 Mosul, Iraq*

Nanostructured thin copper-oxide (CuO) films are grown by the chemical spray pyrolysis (CSP) technique. Utilising a homemade spray pyrolysis method, thin films are created. This work investigates the role of the gamma and ultraviolet rays' irradiation in the optical properties of thin CuO films prepared. In this framework used different substrate temperatures of 300, 350 and 400°C, the layers are grown on glass for the prepared thin CuO films. UV-visible spectrometer and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) are used to characterize the samples. The UV-visible spectroscopy shows a decrease in the absorbance and the optical band gap of thin CuO films with the increase in the higher substrate temperatures. Additionally, surface-plasmon resonance peaks (λ_{SPR}) is observed at 329 nm. FE-SEM images reveal spherical-like shapes with an average diameter range of 48 nm, 56 nm and 62 nm for 300, 350 and 400°C, respectively.

Наноструктуровані тонкі плівки оксиду Купруму (CuO) були вирощені методом хемічної розпорошувальної піролізи. З використанням саморобного методу розпорошувальної піролізи було створено тонкі плівки. У цій роботі досліджувалася роль гамма- й ультрафіолетового випромінювання в оптичних властивостях одержаних тонких плівок CuO. Використовувалися різні температури підкладки: 300, 350 і 400°C, за яких вирощувалися шари на склі для одержаних тонких плівок CuO. Для характеристики зразків використовувалися спектрометр УФ- й видимого діапазонів і польова емісійна сканівна електронна мікроскопія (FE-SEM). УФ- й видима спектроскопія показала зменшення вбирання та ширини забороненої зони тонких плівок CuO зі збільшенням температури підкладки. Крім того, спостерігалися піки поверхневого плазмонного резонансу (λ_{SPR}) за 329 нм. Зображення, одержані методом FE-SEM, виявили сферичні форми із середнім діапазоном діаметрів у 48 нм, 56 нм і 62 нм для 300, 350 і 400°C відповідно.

Key words: CSP technique, substrate temperature, optical properties, FE-SEM.

Ключові слова: метод хемічної розпорошувальної піролізу, температура підкладинки, оптичні властивості, польова емісійна сканівна електронна мікроскопія.

(Received 20 May, 2024; in revised form, 2 June, 2024)

1. INTRODUCTION

Synthesis of copper-oxide (CuO) nanoparticles has achieved through various techniques, and they can be doped with other nanoparticles to form composites. CuO has a wide range of applications in biomedicine, industry, and environmental remediation, has gained increasing attention in various biomedical and industrial sectors due to its physicochemical properties [1, 2]. Copper oxides, specifically Cu₂O and CuO, hold significance as semiconductor materials due to their intrinsic properties and diverse applications. Cu₂O is used in optical energy utilization fields like photovoltaic, photocatalysis, photodegradation, showcasing its importance in these areas [3, 4].

On the other hand, CuO acts as a corrosion inhibitor and a *p*-type semiconductor, making it valuable for various applications such as batteries, solar cells, sensors, and catalysis [5]. The unique characteristics of copper oxide, including high chemical stability, non-toxicity, and cost-effectiveness, contribute to its appeal as a semiconductor material for optoelectronic devices [6]. Additionally, the redox mechanism of copper-oxide compounds, along with their stable physical and chemical properties make them suitable for the preparation of high-performance supercapacitors, further highlighting their importance in the semiconductor industry [7].

Recently, there has been a significant interest in metallic nanoparticles across various fields. Their distinct properties have led to applications in chemical imaging [8], solar cells [9], organic molecule adsorption, sensors and biosensors [8] and surface-enhanced Raman scattering [10]. Spray pyrolysis (SP) is an efficient, simple, and cost-effective technique to synthesis high-quality thin films compared to other deposition routes [11]. A common method for creating particles is spray pyrolysis, which involves breaking down precursor molecules at a high temperature. It is comparable to combustion in theory, in which liquid fuel oxidizes to produce gases and particles. The only distinction is that while combustion creates polluting particles, spray pyrolysis yields beneficial powders [12]. The components of a standard spray pyrolysis system include a reactor, collection unit, droplet generator, and reservoir for the pre-

cursor solution. A gas atomizes precursor solutions of aqueous or non-aqueous solvents, carrying the droplets into a reactor where they evaporate and solidify into particles [13]. Particle formation also involves the growth and nucleation of the monomer precursor. Heat is provided by an electrical heating source or flame to aid in the solvents' evaporation and precursors' breakdown.

There are different types of chemical spray pyrolysis (CSP) units based on the type of pyrolysis reaction and nozzle used in spraying the solutions. The nature of thin film obtained from SP depends on various parameters and hence, parameters play a vital role in thin film growth. SP plays an important role in the synthesis of metal oxide film formations, which are used in a variety of fields such as supercapacitors. The technique involves spraying a solution onto a substrate, which then undergoes pyrolysis to form a thin film. Spray pyrolysis can be used to thin films, such as CuO. SP offers advantages such as ability to deposit thin films of various thicknesses [12, 14]. The principles underlying this method rely on the ability to obtain liquid solutions from primary materials that can thermally react with each other upon spraying to produce the desired membrane. The method offers speed and simplicity in comparison to other preparation techniques, as it does not require advanced technologies or multiple devices. Furthermore, the design of the apparatus used is straightforward and does not necessitate the presence of a vacuum space during the preparation process. Additionally, thin membranes with relatively large areas can be easily prepared, unlike in other techniques [15]. The optical properties characterized by surface plasmon resonance (SPR) hold specific significance. SPR refers to the collective oscillation of electrons within the conduction band in reaction to the electrical field of incident light. The SPR is contingent upon the particles' size, shape, and geometry. These variables influence the sensitivity of nanoparticles [16].

In this paper, copper-oxide nanoparticles have been synthesized using thermal chemical spraying technique at various substrate temperatures. The prepared samples were examined by UV-Visible spectroscopy and FE-SEM to reveal their optical and topographical properties of thin films prepared.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Sample Preparation

The preparation of copper-oxide (CuO) films' solution involves the utilization of cupric chloride dihydrate, which is a light blue powder $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, originating from India and supplied by THOMAS BAKER. Its molecular weight is of 170.48 g/mol. To prepare a so-

lution with a concentration of 0.1 M at room temperature, 1.7048 g of cupric chloride dihydrate is dissolved. The mass of cupric chloride dihydrate is determined using an electronic balance of type Mettler AE-160 with a sensitivity of 10^{-6} g. Samples are prepared in 100 mL of distilled water. The two substances are thoroughly mixed using a magnetic stirrer for 30 minutes to ensure the homogeneity of the solution, resulting in a blue-coloured solution. Glass slides that have been ultrasonically cleaned and cut into tiny pieces are utilized as a substrate for the growth of films.

After that, glass substrates are prepared for deposition by placing them on the surface of an electrically heated heater. The heater is operated according to the specified operating conditions outlined below to obtain thin, uniform, and adherent films of copper oxide (CuO) on the glass substrate. The deposition time is set at 10 sec with a deposition rate of 5 min/ml. There is a pause period of 180 sec after each spray. The vertical distance from the nozzle of the spray device to the substrates is 30 cm. The temperature of the

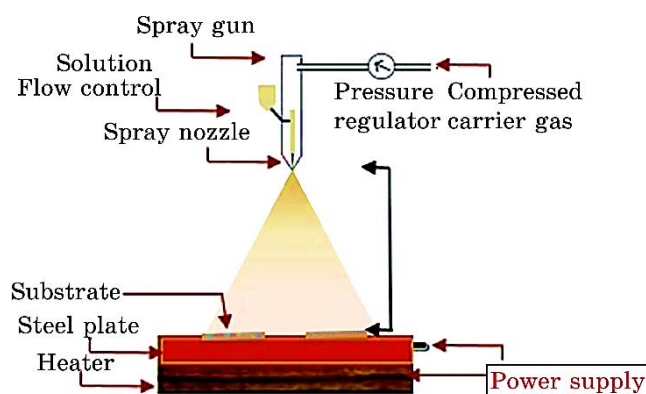


Fig. 1. Experimental setup of the spray pyrolysis technique.

TABLE. Parameters for the spray deposition of the films.

Spray parameters	Optimum value/item
CuCl ₂ ·2H ₂ O solution concentration	0.1 M
Nozzle	Glass
Nozzle-substrate distance	30 cm
Solvent	Distilled water
Carrier gas	Compressed air
Pressure	2 bar
Solution flowrate	5 mL/min
Substrate temperature	300, 350, 400°C

glass substrates is maintained at 300, 350 and 400°C for 10 sprays per temperature, and the air pressure is set at 2 bars. The scheme of the spray pyrolysis in Fig. 1, and film-deposition parameters are listed in Table.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The Optical Absorption Analysis

The interaction of light with thin CuO films can be studied to learn about optical properties. As a result, we used UV-visible spectrophotometry (Shimadzu UV-1800) to characterise the thin CuO films' optical properties with a scanning rate of 400 nm/min; absorbance spectra were obtained from 190 nm to 1100 nm. When light interacts with a thin film, several processes can occur. The optical absorbance *versus* wavelength spectra of the films grown at various substrate temperatures is presented in Fig. 2. All the spectra revealed an optical absorption in the thin films and the absorbance decreases with the increase of substrate temperature. In addition, the spectra showed a steep fall in absorbance at long wavelengths, indicating the presence of a direct optical transition in the films. Further, there was a slight red shift in the absorbance spectra with the increase of substrate temperature. Different temperatures can influence the structural properties, such as crystallinity, grain size, and defect density, which, in turn, affect the optical behaviour of the material.

The surface-plasmon resonance (SPR) peak for the thin CuO films

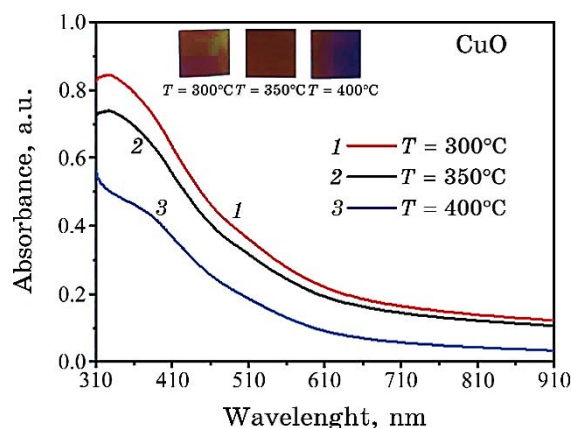


Fig. 2. UV-Vis absorbance curves of CuO films as a function of substrate temperature.

on glass was observed at 329 nm; this peak form is due to the light scattering caused by the CuO film, and the peak position is because there is no agglomeration in the copper-oxide nanoparticles deposited on glass and the interactions between the CuO nanoparticles and the substrates are different. It is worth mentioning that the UV-Vis spectrum for the copper-oxide nanoparticles on glass substrate only shows the SPR peak corresponding to in-plane dipolar.

The higher substrate temperatures during film growth promote better crystallinity and grain growth in the thin film. Improved crystallinity reduces the density of defects such as grain boundaries and dislocations. As a result, the absorption of light by these defect states decreases, leading to lower absorbance overall. In addition, higher substrate temperatures can facilitate smoother film-growth surfaces by promoting better mobility and surface diffusion of nanoparticles. Reduced surface roughness can minimize light scattering and increase light transmission through the film, leading to lower absorbance. In addition, the change in thin CuO films' colour from brown to black is appearing, when increasing the substrate temperature.

The incident photon energy as well as the properties of the material itself have an impact on a material absorption coefficient. According to Beer's law, the transmission (T) and reflection (R) spectra are related to the absorption coefficient [17]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \frac{(1-R)^2}{(\sqrt{2T^2+R^2})} \right], \quad (1)$$

where d is the sample thickness. The absorption coefficient (α) at the wavelength of maximum absorption decreases with the increased substrate temperatures of thin CuO films (see Fig. 3).

An important factor affecting a material optical and electronic properties is the optical band gap $E_g^{opt.}$. The optical band gap of the thin copper-oxide films was determined using the Tauc plot and calculated by fitting the equation to the data [18]:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B(h\nu - E_g^{opt.}), \quad (2)$$

where r is a number that indicates the type of electronic transition that causes the absorption and takes values of (1/2 or 2/3) for direct transitions and (2 or 3) for indirect ones, depending on whether the transition is allowed or forbidden; $h\nu$ is the photon energy, α is the absorption coefficient, and B is a constant of effective mass (Fig. 4). The optical energy gap decreases with increasing substrate temperatures; this decrease in the optical energy gap is due to the

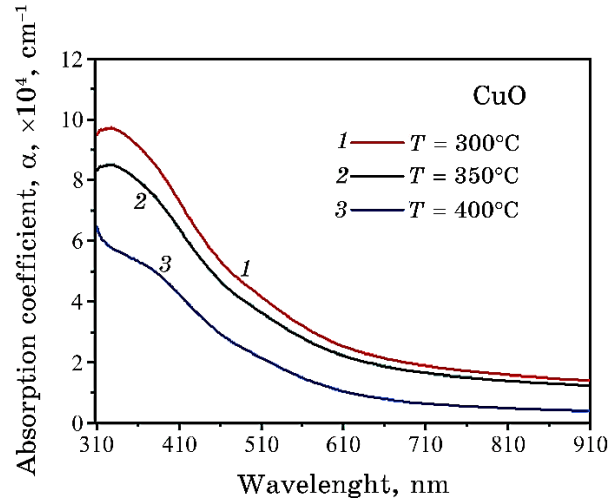


Fig. 3. Absorption coefficient of thin CuO films as a function of wavelength with different substrate temperatures.

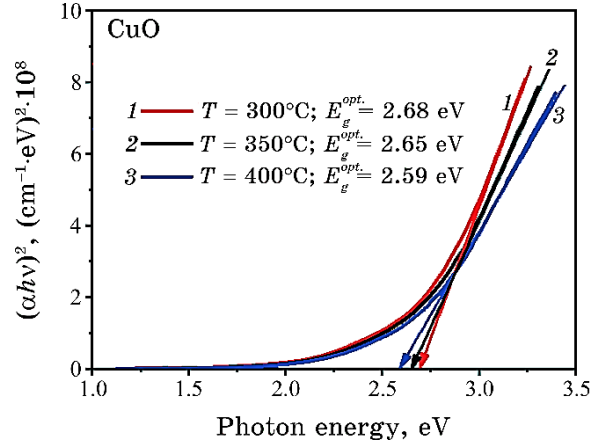


Fig. 4. Optical band gap values for prepared thin CuO films for different substrate temperatures.

increase in the size of CuO nanoparticles for thin films.

The refractive index (n) describes how a beam propagates through a transparent medium. The optical parameters of the samples can be used to determine the refractive index using the relationship [19]

$$n = \left(\frac{1 + R}{1 - R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - K^2} . \quad (3)$$

Reflectivity (R) is calculated from absorption and transmission spectra using the law of conservation of energy: $R = 1 - T - A$. On the other hand, the extinction coefficient (K) depends on the absorption coefficient and wavelength of the incident beam and is given by Ref. [20]:

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

The refractive index and the extinction coefficient against wavelength are given in Eqs. (3) and (4). It can be seen that n and K of thin CuO films decreases with increasing substrate temperatures and in the visible region. When thin films are deposited on a substrate at higher temperatures, they tend to have improved crystallinity and reduced defects. In the case of thin CuO films, increasing the substrate temperature can lead to better crystallization and larger grain sizes that can result in reduced light scattering and absorption. This leads to a decrease in both the refractive index and extinction coefficient, as displayed in Fig. 5.

The complex dielectric constant caused by photon interactions with medium charges is commonly referred to as polarization. Using Maxwell relations, evaluation of the real (ϵ_r) and imaginary (ϵ_i) parts of the dielectric constant can be calculated for optical wavelengths based on optical constants. The refractive index and extinction coefficient are connected to the real and imaginary parts of the dielectric constant through the following relationships [21]:

$$\epsilon_r = n^2 - K^2, \quad (5)$$

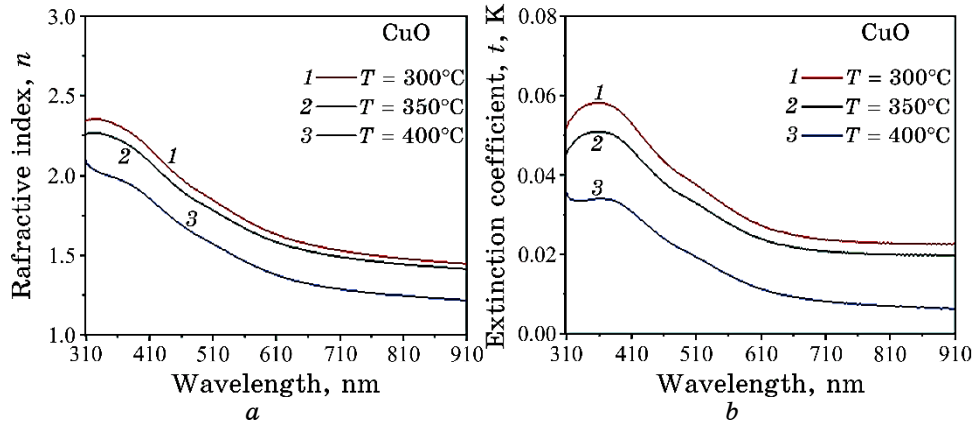


Fig. 5. Refractive index (*a*) and extinction (*b*) coefficient as a function of wavelength for thin CuO films for different substrate temperature.

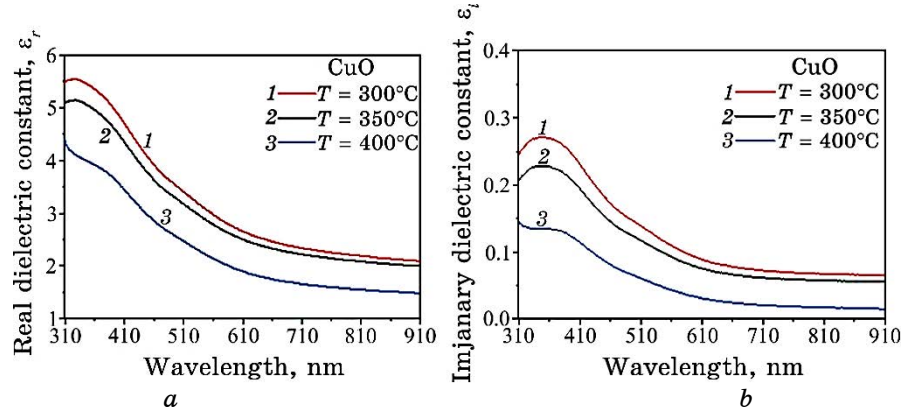


Fig. 6. Real dielectric constants (a) and imaginary dielectric constants (b) as a function of wavelength for thin CuO films for different substrate temperature.

$$\epsilon_i = 2nK. \quad (6)$$

The real and imaginary dielectric constants of thin copper-oxide films decrease with increasing substrate temperatures and in the visible region as are plotted in Fig. 6. Nanoparticles' size in thin copper-oxide films can be affected by increasing the substrate temperature. The material dielectric properties are impacted by changes in bandgap and carrier concentration, especially, in the visible range. Consequently, the real and imaginary dielectric constants decrease.

The optical conductivity thin CuO films can be determined using the correlation between the absorption coefficient and the refractive index [21]:

$$\sigma_{opt.} = \frac{\alpha n c}{4\pi}, \quad (7)$$

where c is the speed of light in a vacuum. The decrease in optical conductivity can be attributed to decrease for absorption coefficient and the refractive index with increasing the substrate temperature, as shown in Fig. 7.

3.2. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) Results

Utilizing the FE-SEM analysis at a 200k $\times$ magnification, it possible to analyse the morphology and particle size distribution of thin CuO films for different substrate temperature.

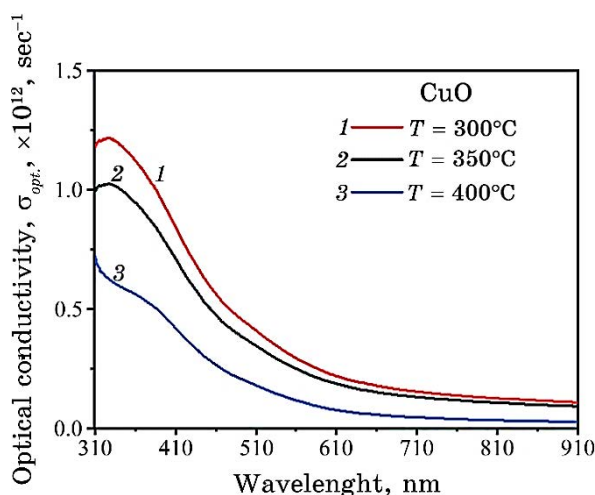


Fig. 7. Optical conductivity as a function of wavelength for thin CuO films for different substrate temperature.

With increasing substrate temperature, the nanoparticles of copper oxide become larger due to the heightened kinetic energy of the particles. This renders them more susceptible to diffusion and coalescence, leading to the formation of larger particles. Consequently, a denser with less porous membrane is formed and exhibiting greater cohesion.

Moreover, the shape of the membrane particles is also affected, as the particles tend to become more spherical with increasing substrate temperature. This is because the increase in temperature that reduces the surface tension on the membrane particles, allowing them to adopt a more stable shape.

The FE-SEM image in Fig. 8 clearly shows those copper-oxide nanoparticles' diameters with a size range of 48 nm, 56 nm and 62 nm for 300, 350, and 400°C, respectively. Finally, the FE-SEM results are in good agreement with the results of UV-Vis analysis.

4. CONCLUSIONS

Thin copper-oxide films can be easily and low-cost produced by chemical spray pyrolysis technique.

The optical properties show that the optical energy gap and the optical constants such as refractive index, extinction coefficient, dielectric constants and optical conductivity decreases with increasing substrate temperature.

In addition, the surface morphology of thin CuO films is a

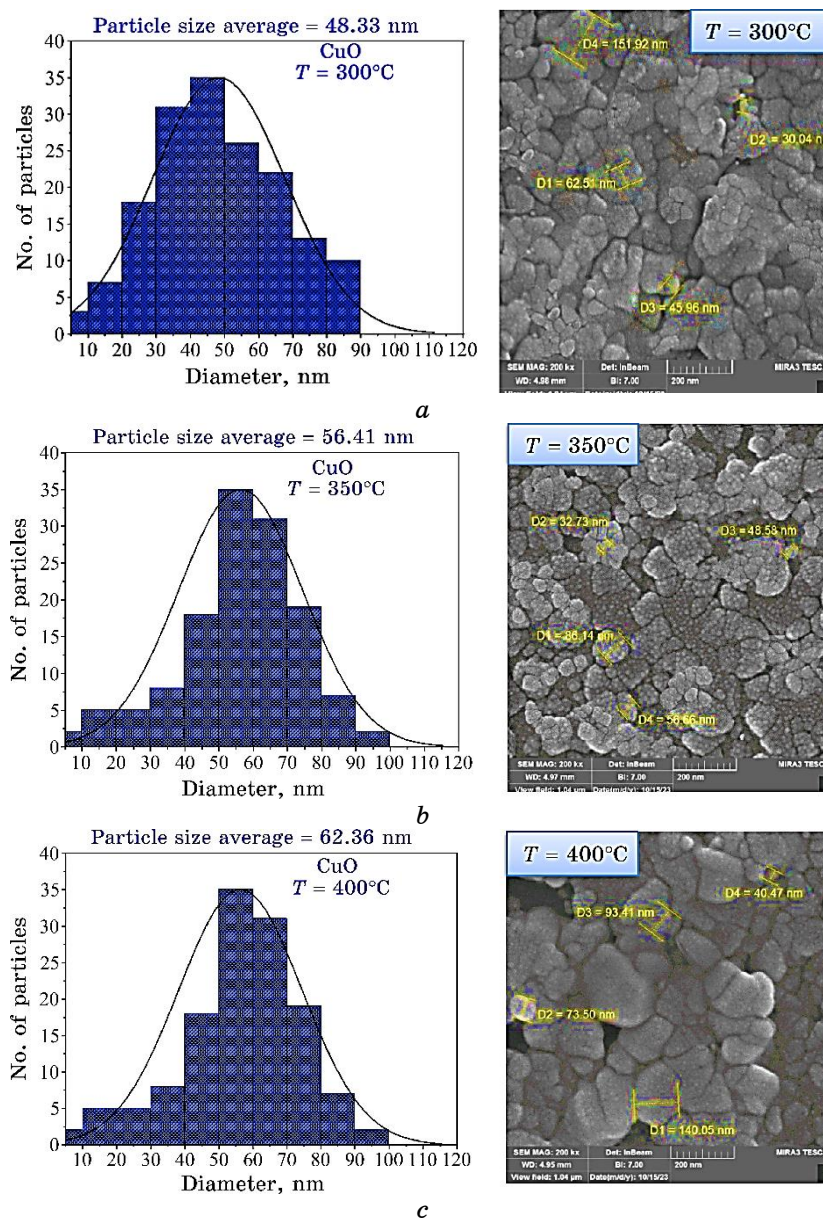


Fig. 8. FE-SEM micrographs of thin CuO films for different substrate temperature and the particle-size distribution for (a) 300°C (b) 350°C, and (c) 400°C.

sphere-like shape and diameters increasing with substrate temperature. The average particles size range of 48 nm, 56 nm and 62 nm for 300, 350 and 400°C, respectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their warmest thanks to the University of Mosul, College of Education for Pure Science, Department of Physics for supporting this work.

REFERENCES

1. H. Etemadi, J. K. Buchanan, N. G. Kandile, and P. G. Plieger, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, **7**, Iss. 12: 5432(2021); <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.1c00938>
2. D. Couto, M. Freitas, F. Carvalho, and E. Fernandes, *Current Medicinal Chemistry*, **22**, Iss.15: 1808 (2015); <https://doi.org/10.2174/0929867322666150311151403>
3. R. B. P. Elmes, K. N. Orange, S. M. Cloonan, D. C. Williams, and T. Gunnlaugsson, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, Iss. 40: 15862 (2011); <https://doi.org/10.1021/ja2061159>
4. R. Bingbing and K. Mindrov, *Bulletin of Science and Practice*, **8**, Iss. 8: 194 (2022); <https://doi.org/10.33619/2414-2948/81/25>
5. M. Y. El Sayed, N. El Ghouch, G. Younes, and M. S. Awad, *Materials Today Communications*, **35**, Iss. 2: 105490 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105490>
6. A. M. Patwary, Md. A. Hossain, B. C. Ghos, J. Chakrabarty, S. R. Haque, S. A. Rupa, J. Uddin, and T. Tanaka, *RSC Advances*, **12**, Iss. 51: 32853 (2022); <https://doi.org/10.1039/D2RA06303D>
7. S. G. Saima, V. A. Shaikh, U. P. Shinde, H. Pavan, and N. Naik, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**, Iss. 1361: 14 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10738-7>
8. M. A. Gondal, T. F. Qahtan, M. A. Dastageer, T. A. Saleh, Y. W. Maganda, and D. H. Anjum, *Applied Surface Science*, **286**, Iss. 1: 149 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.038>
9. B. P. Rai, *Solar Cells*, **25**, No. 3: 265 (1988).
10. H. Siddiqui, M. R. Parra, P. Pandey, N. Singh, and F. Z. Haque, *Orient. J. Chem.*, **28**, Iss. 3: 1533 (2012); <http://www.orientjchem.org/?p=23212>
11. K. Xu, H. Yan, C. F. Tan, Y. Lu, Y. Li, G. W. Ho, and M. Hong, *Advanced Optical Materials*, **6**, Iss. 7: 1701167 (2018); <https://doi.org/10.1002/adom.201701167>
12. A. P. Yapseu, L. Isac, L. D. Nyamen, F. Cleymand, A. Duta, and P. T. Ndifon, *Journal of Nanomaterials*, **2021**, Iss. 1: 9 (2021); <https://doi.org/10.1155/2021/9975600>
13. R. S. Kate, H. M. Pathan, R. Kalubarme, B. B. Kale, and R. J. Deokate, *Journal of Energy Storage*, **54**, Iss. 2: 105387 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105387>
14. G. E. Patil, D. D. Kajale, V. B. Gaikwad, and G. H. Jain, *International Scholarly Research Notices*, **2012**, Iss. 2: 5 (2012); <https://doi.org/10.5402/2012/275872>
15. O. Diachenko, J. Kováč Jr, O. Dobrozhan, P. Novák, J. Kováč, J. Skriniarova, and A. Opanasyuk, *Coatings*, **11**, Iss. 11: 1392 (2021);

- [doi:10.3390/COATINGS11111392](https://doi.org/10.3390/COATINGS11111392)
16. P. Narasu and E. Gutheil, *Fluids*, **7**, Iss. 5: 146 (2022);
<https://doi.org/10.3390/fluids7050146>
 17. S. Nie and S. R. Emory, *Science*, **275**, Iss. 5303: 1102 (1997);
<https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>
 18. I. Saini, J. Rozra, N. Chandak, S. Aggarwal, P. K. Sharma, and A. Sharma, *Materials Chemistry and Physics*, **139**, Iss. 2–3: 802 (2013);
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.02.035>
 19. J. Tauc, R. Grigorvici, and A. Vancu, *physica status solidi (b)*, **15**, Iss. 2: 627 (1966); <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
 20. M. Rashidian and D. Dorrainain, *J. Theor. Appl. Phys.*, **8**, Iss. 2: 121 (2014);
[doi:10.1007/s40094-014-0121-0](https://doi.org/10.1007/s40094-014-0121-0)
 21. A. Kurt, *Turkish Journal of Chemistry*, **34**, Iss. 1: 67 (2010);
<https://doi.org/10.3906/kim-0903-29>
 22. K. D. Babu, P. Philominathan, and K. Murali, *Optik*, **186**, Iss. 3: 350 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.048>

PACSnumbers: 72.80.Tm, 78.67.Sc, 81.05.Qk, 81.40.Rs, 82.35.Cd, 82.35.Np, 83.60.Np

Electrical Destruction Processes in Polypropylene + Nanoclay Nanocomposites after Exposure to an Electric Field

A. R. Sadigova¹, I. I. Abbasov², P. B. Asilbeyli¹, E. S. Safiev²,
and V. A. Alekberov¹

¹*Institute of Physics Ministry of Science and Education,
33, Hüseyn Cavid,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

²*Azerbaijan State Oil and Industry University,
34, Azadliq Ave.,
AZ-1010 Baku, Azerbaijan*

The effect of the D_{k1} -brand nanoclay (NC) additive on the electrical durability (τ) and electrical conductivity (κ) of polypropylene (PP) is investigated. Depending on the amount of NC, the electrical strength (E) decreases and κ increases. To investigate the molecular processes, which take place during electrical destruction, the electrophysical properties are compared with the changes occurring in the structures of pure PP and nanocomposite by pre-exposure to an electric field (ageing). C=C groups formed as a result of the rupture of interatomic chemical bonds in macromolecules after ageing lead to a decrease in E in both PP and nanocomposite, and the rate of decrease depending on ageing time (t) is lower in nanocomposite compared to PP.

Досліджено вплив добавки наноглини (НГ) марки D_{k1} на електричний строк служби (τ) й електропровідність (κ) поліпропілену (ПП). Залежно від кількості НГ, електрична довговічність (E) зменшується, а κ збільшується. Для дослідження молекулярних процесів, які відбуваються під час електричного зруйнування, електрофізичні властивості порівняно зі змінами, що відбуваються у структурах чистого ПП та нанокмполімеру шляхом попереднього впливу електричного поля (старіння). Групи С=С, що утворюються в результаті розриву міжатомових хемічних зв'язків у макромолекулах після старіння, приводять до зменшення E як у ПП, так і в нанокмполімері, причому швидкість зменшення, залежно від часу старіння (t), у нанокмполімері нижча порівняно з ПП.

Key words: polypropylene, nanoclay, electrical strength, conductivity, optical density.

Ключові слова: поліпропілен, наноглина, електрична довговічність, елек-

тропровідність, оптична густина.

(Received 21 March, 2025; in revised form, 28 April, 2025)

1. INTRODUCTION

It is not reasonable to resynthesize polymers and develop their production when there is a need for materials with new complex properties. This is a very long, expensive, difficult and not always successful way out of the situation. One of the promising solutions to this problem is to change the physical modification of existing polymers or add substances of a different nature and structure to give them new complex properties and make them more durable. Therefore, it is no coincidence that in recent years the main focus of polymer physics and chemistry has been on the production and use of composite materials [1].

In studies [2–8], the role of nanoclay (NC) in the mechanical and electrical destruction of polyolefin-based NC nanocomposites was investigated. Changes in physical properties under the influence of external factors have shown that in polymers and nanocomposites, destruction begins with the rupture of interatomic chemical bonds that make up macromolecules. The mechanism of destruction can be explained by comparing such changes in structure with physical properties and by studying the molecular processes occurring under the influence of external factors.

Polypropylene (PP) is a plastic material characterized by high mechanical and electrical strength, high chemical resistance, low moisture and gas permeability. It is easy to process, can mix well with organic and inorganic additives. Operating temperature is of 120–140°C.

It is extensively used in the production of plastic pipes for clean and waste water drainage, in the cable industry as an insulating material, in the manufacture of household items.

Whatever the quality of the raw material, it will inevitably decompose under the influence of external factors during operation.

Due to the fact that polymer products, which have expired, are difficult to reuse (recycle), they cause environmental pollution. Products improved in quality by various methods wear out and fail over time.

The study of destruction of polymeric materials under the influence of external factors is of both scientific and practical importance.

By studying the causes of destruction, critical information such as changes in the properties of polymeric substances and the increase in service life during operation can be obtained.

2. EXPERIMENTAL

D_{k1} brand NC containing Na^+ -montmorillonite was used as an inorganic additive included in PP as a composite material. NC is the common name of clay minerals with a layered structure of about 1–3 nm thickness and of 50–150 nm length. Montmorillonite is a grey or white highly dispersed layered silicate. Its chemical structure is $\text{NaO}_3(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Thin samples of 50–80 μm were obtained by hot pressing at 15 MPa, 440 K, 10 min after mechanical mixing of different percentage concentrations of NC (1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%, 10.0%) with PP powder. As both components are in powder form, a homogeneous mixture is obtained. The unchanged density of nanocomposites in low percentages ensures the lightness of fabricated products that is very important from a practical point of view.

According to experiments conducted by Giannelis [9], the production of nanocomposites is carried out in three stages (Fig. 1).

At the first stage (*a*), the tactoid is formed: polymer chains cover the clay agglomerates from the outside. At the second stage (*b*), the chain segments enter the gaps between the clay layers, causing the layers to separate by 2–3 nm. At the third stage (*c*), the clay layers begin to diverge relative to each other, an uneven arrangement of the layers begins, and the layers are completely separated. The uniform distribution of NC in the matrix indicates that the structure of the nanocomposites is flawless.

During the experiment, it is necessary to ensure the uniformity of the electric field and exclude the influence of extraneous discharges on the breakdown voltage value. The electrodes consist of a system with a diameter of 30 mm and 2 mm with rounded edges,

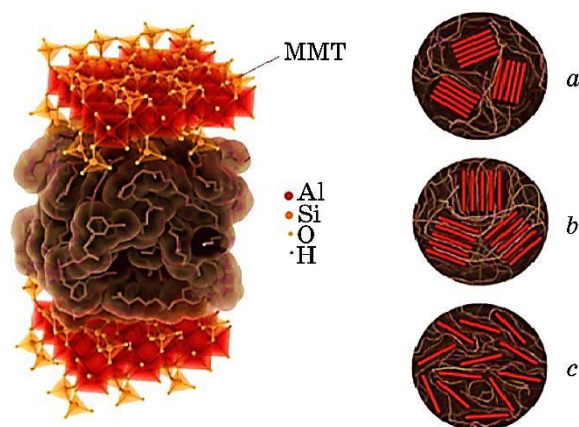


Fig. 1. Three types of 'polymer-layered silicate' composites.

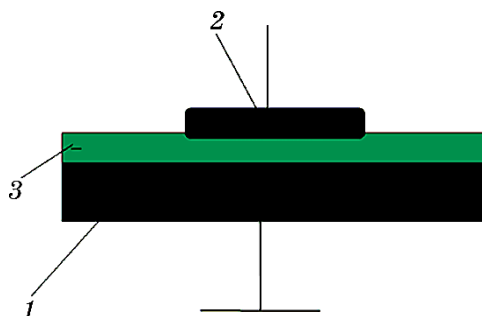


Fig. 2. Test cell: 1—grounding electrode; 2—high-voltage electrode; 3—studied sample.

made of stainless steel. Time τ is measured by applying a voltage to the sample between the electrodes that is less than the breakdown voltage (electrical durability τ is the time that passes from the moment the voltage is applied to the sample until the moment of breakdown [10]). The χ values of the samples were measured at room temperature in a special measuring rod consisting of a system of electrodes. Ageing of PP and composite in an electric field was carried out in a test cell schematically shown in Fig. 2.

To study the changes occurring in the structure of nanocomposites after electric field exposure, the optical density (D) of the C=C group in a double bond corresponding to the frequency of 1640 cm^{-1} was calculated by infrared (IR) spectroscopy at a frequency of $400\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ and compared with E . PP and PP + 4.0% NC nanocomposite samples were chosen as the object of study.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The dependence of the durability of PP-based nanocomposites with the addition of NC on E is shown in Fig. 3. It is seen that, for each sample, τ decreases as E increases. Using this graph, a decrease is observed when establishing the dependence of E on the amount of NC at the value of $\log \tau = 0$ ($\tau = 1\text{ sec}$) (Fig. 4), that is, the electrical strength of PP decreases depending on the amount of NC. The decrease in electrical strength may be caused by the increase in electrical conductivity of nanocomposites. The experimental results of the effect of NC on χ of PP are demonstrated in Fig. 4. Depending on the amount of NC, E decreases and χ increases.

The increase in κ in nanocomposites depends on the type of intracrystalline bonds of the clay minerals, which we use as additives. Covalently bonded dielectric minerals (quartz, mica, feldspar, etc.) have a very high resistivity $10^{12}\text{--}10^{15}\text{ Ohm}\cdot\text{m}$. Semiconductor miner-

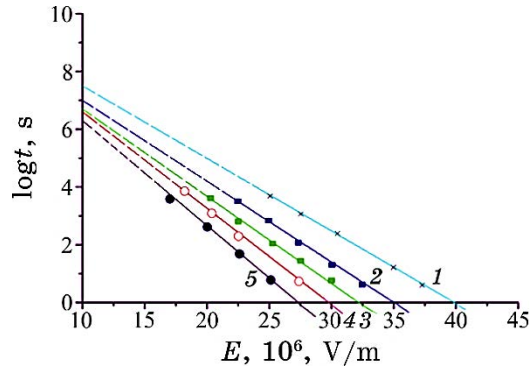


Fig. 3. Dependence of the electrical durability ($\log\tau$) of PP + NC nanocomposites on the electric field strength (E): 1—PP; 2—PP + 2.0% NC; 3—PP + 4.0% NC; 4—PP + 6.0% NC; 5—PP + 8.0% NC. $T = 298$ K.

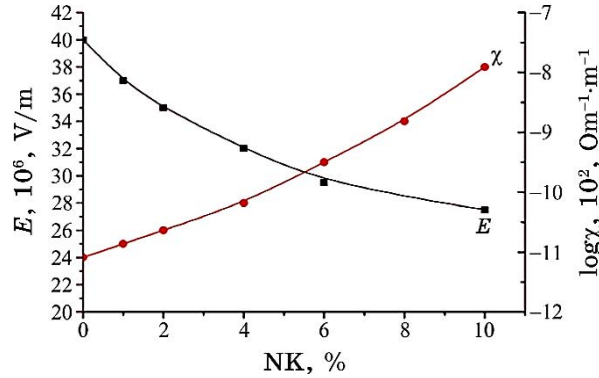


Fig. 4. Dependence of electrical strength and electrical conductivity of PP on the amount of NC.

als (carbonate, sulphate, halide, *etc.*) known mainly for ionic bonds are characterized by high resistivity of 10^4 – 10^8 Ohm·m. Finally, the resistivity $\rho < 10^4$ Ohm·m of clay minerals (hydromica, montmorillonite, kaolinite, *etc.*) with ion-covalent bonds is quite low [11]. It would be unreasonable to expect an increase in E and a decrease in κ in nanocomposites obtained with D_{h1} -grade NC, which we used as an additive (Fig. 4), since D_{h1} belongs to the class of minerals of medium permeability ($\chi_{NC} \cong 10^{-4}$ Ohm $^{-1}$ ·m $^{-1}$, $\chi_{PP} \cong 10^{-12}$ – 10^{-13} Ohm $^{-1}$ ·m $^{-1}$).

To study the influence of the electric field, the samples were aged for different hours ($t = 5, 10, 20, 30, 40, 50$ hours) in a field of strength $E = 1.2 \cdot 10^7$ V/m. From the $\log\tau = f(E)$ dependence, it can be seen that E for both PP and PP + 4.0% NC nanocomposite decreased after 50 hours (Fig. 5).

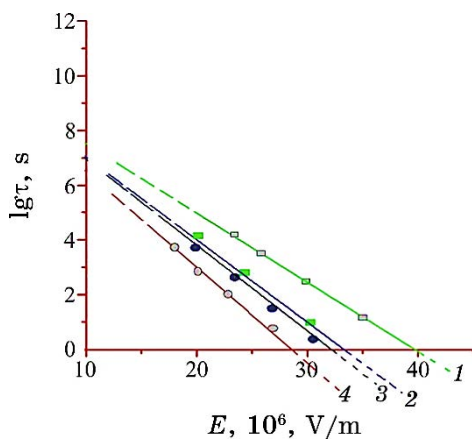


Fig. 5. $\log \tau = f(E)$ dependence for PP and PP + 4.0% NC nanocomposite: 1, 2—PP; 3, 4—PP + 4.0% NC ($T = 298$ K, $E = 1.2 \cdot 10^7$ V/m; 1, 3— $t = 0$; 2, 4— $t = 50$ hours).

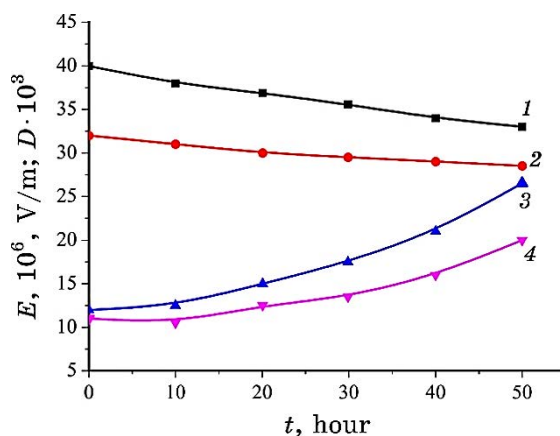


Fig. 6. Dependence of electrical strength and optical density on ageing time: 1, 2— E ; 3, 4— D ; 1, 3—PP; 2, 4—PP + 4.0% NC.

If we plot the dependence of E on t at $\log \tau = 0$, we will see that the reduction in PP is 10%, and 17.5% in a nanocomposite (Fig. 6). The changes occurring in the structure depending on t were considered to explain the decrease and the difference in decrease.

The IR spectroscopy method has been used to explain the molecular mechanism of destruction at the atomic and molecular level by studying the molecular groups formed as a result of the rupture of interatomic bonds in macromolecules. It is possible to follow the progress of the destruction process by comparing the results ob-

tained in terms of structure and strength properties.

From the absorption spectra obtained under the influence of external factors, it is evident that molecular groups formed at different *wavelength* frequencies (hydroxyl C–OH, carbonyl C=O, methyl CH₃, double bonds C=C corresponding to stretching vibrations, *etc.*) cause changes in electrophysical properties. Starting from $t = 10$ hours, an increase in the intensity of the peak (band) belonging to the C=C group, corresponding to the *wavelength* frequency of 1640 cm⁻¹, is observed, both in PP and in the nanocomposite. The concentration of newly formed groups depends on the intensity of the absorption band [11, 12].

An increase in the concentration of the double bond group C=C formed due to a radical in a macromolecule after the action of an electric field depending on t is the result of shortening of the length of polymer chains and decreasing in molecular weight [12]. If a macromolecule splits into several parts due to the formation of a C=C group, the mobility of the molecules increases and causes a decrease in E depending on t (Fig. 6).

The optical density of the C=C group calculated from the spectra is shown in Fig. 6. The dependence of $D = f(t)$ for both samples shows that the electric field is destructive. In PP, D increases faster than in the nanocomposite, whereas E decreases faster. NC inhibits destruction depending on the time of exposure to the electric field and suppresses the growth of the C=C group. The destructive processes are faster in pure PP, in the nanocomposite PP + 4.0% NC this process slows down.

4. CONCLUSION

Depending on the amount of NC, the electrical strength of PP decreases and the electrical conductivity increases. It has been noticed that there is a correlation between the electrical strength and optical density of the samples studied by us after exposure to an electric field. Analysis of the spectra obtained by IR spectroscopy has showed that C=C molecular groups are formed as a result of the rupture of interatomic chemical bonds in macromolecules after exposure to an electric field, and the number of these groups increases in both PP and nanocomposite depending on the exposure time.

NC reduces the speed of destructive processes caused by the impact of an electric field.

REFERENCES

1. S. Hudson, *Polyolefin Nanocomposites* (United States patent No. 5910523, (1999)).

2. M. A. Ramazanov, R. L. Mamedova, A. A. Rasulova, and S. A. Abasov, *Electronic Materials Processing*, **47**, No. 6: 5 (2011); <https://doi.org/10.3103/S1068375511060160>
3. M. A. Ramazanov, A. A. Hadiyeva, and V. A. Alekperov, *Journal of Ovonic Research*, **10**, No. 4: 101 (2014); https://www.chalcogen.ro/101_Ramazanov.pdf
4. Y. Ozcanlı, M. Beken, F. Kosovalı Cavuş, A. A. Hadiyeva, A. R. Sadigova, and V. A. Alekperov, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **12**, No. 4: 316 (2017); <https://doi.org/10.1166/jno.2017.2017>
5. M. A. Ramazanov, A. R. Sadygova, A. A. Khadiyeva, and V. A. Alekperov, *Azerbaijan Journal of Physics Fizika*, **24**, No. 4: 14 (2018); http://www.physics.gov.az/physart/191_2018_04_14_az.pdf
6. A. R. Sadigova, I. I. Abbasov, E. S. Safiev, P. B. Asilbeyli, and V. A. Alekberov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, Iss. 1: 155 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.01.155>
7. N. A. Gurbanov, *Progress in Physics of Metals*, **25**, Iss. 2: 364 (2024). <https://doi.org/10.15407/ufm.25.02.364>
8. N. A. Gurbanov, *Advanced Physical Research*, **5**, Iss. 3: 146 (2023); <https://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/APR/V5N3/Gurbanov.pdf>
9. E. Giannelis, N. Krishnamoorti, and E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, **138**: 107 (1998); https://doi.org/10.1007/3-540-69711-X_3
10. A. R. Sadygova, A. A. Hadiyeva, P. B. Asilbeyli, Kh. O. Sadiq, İ. İ. Abbasov, and V. A. Alekperov, *Functional Materials*, **29**, No. 1: 124 (2022); <https://doi.org/10.15407/fm29.01.124>
11. A. R. Sadigova, I. I. Abbasov, E. S. Safiev, A. A. Hadiyeva, Kh. O. Sadiq, and V. A. Alekperov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 103 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.103>
12. M. A. Guliyev, A. R. Sadigova, A. A. Hadiyeva, P. B. Asilbeyli, N. C. Mamedov, and E. S. Safiev, *International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering (IJTPE)*, Iss. 49, Vol. **13**, No. 4: 40 (2021); [6-IJTPE-Issue49-Vol13-No4-Dec2021-pp40-44.pdf \(iotpe.com\)](https://www.ijotpe.com/6-IJTPE-Issue49-Vol13-No4-Dec2021-pp40-44.pdf)

PACS numbers: 78.30.-j, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 83.80.Tc, 85.60.Bt

Synthesis of Polymer Blend/Ag Nanocomposites: Morphological and Structural Properties for Gamma-Ray Shielding

Majeed Ali Habeeb and Shaimaa Mazhar Mahdi

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

In order to use the nanocomposites (NCs) in a variety of optoelectronic nanodevices, this work attempts to create unique nanocomposite films by incorporating silver (Ag) nanostructures into polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG). When compared with other nanosystems, PVA/PEG–Ag nanostructures have favourable properties: low weight, improved corrosion resistance, and low cost. The purpose of this work is to examine the structural properties of nanostructures made of PVA/PEG–Ag NCs. As suggested, from FTIR spectra, there is a physical contact between the polymer blend and the nanoparticles (NPs), which leads to a physical interaction between the nanocomposites and the polymer. With the optical microscope, it is observed that a continuous network is formed for the nanoparticles inside the polymer. The nanocomposites created are tested to see, if they could block gamma radiation. According to the experimental results, when exposed by gamma rays, the nanocomposite films of PVA–PEG/Ag NCs exhibit remarkable attenuation coefficients. Thus, it is clear that the addition of Ag NPs improves the final nanocomposite, and this material is believed to be a promising material for gamma-ray shielding and flexible optoelectronic applications.

Для використання нанокompозитів у різноманітних оптоелектронних нанопристроях, у цій роботі зроблено спробу створити унікальні нанокompозитні плівки шляхом втілення наноструктур срібла (Ag) у полівініловий спирт (PVA) та поліетиленгліколь (PEG). Порівняно з іншими наносистемами, наноструктури PVA/PEG–Ag мають сприятливі властивості: малу вагу, поліпшену стійкість до корозії та низьку вартість. Метою цієї роботи було вивчення структурних властивостей наноструктур, виготовлених з наночастинок PVA/PEG–Ag. За допомогою ІЧ-спектрів на основі Фур'є-перетвору передбачається, що між полімерною сумішшю та наночастинками є фізичний контакт, що приводить до фізичного взаємочину між нанокompозитами та полімером. Із оптичним

мікроскопом було помічено, що всередині полімеру утворюється безперервна мережа для наночастинок. Створені нанокомпозити було протестовані на предмет можливості блокування гамма-променів. Згідно з експериментальними результатами, щодо гамма-променів нанокомпозитні плівки PVA-PEG/Ag демонструють значні коефіцієнти загасання. Таким чином, очевидно, що додавання наночастинок Ag поліпшило кінцевий нанокомпозит, і цей матеріал вважається перспективним для екранування гамма-променів і гнучким для оптоелектронних застосувань.

Key words: PVA/PEG–Ag nanostructures, FTIR spectra, attenuation coefficient.

Ключові слова: наноструктури PVA/PEG–Ag, ІЧ-спектри на основі Фур'є-перетвору, коефіцієнт загасання.

(Received 25 February, 2024)

1. INTRODUCTION

The materials known as nanocomposite films, which possess a polymer matrix, have gained considerable attention from scientists in several fields [1, 2]. Optical, magnetic, thermal, electrical, and mechanical characteristics are only a few of their noteworthy qualities. Recent developments have concentrated on the creation and characteristics of these polymer films based on nanocomposites (NCs), especially for use in solar cells, optical sensors, and light-stable colour filters [3, 4]. The flexible nature and simplicity of production of composite materials, particularly, those comprising a polymer matrix, have led to substantial exploration of these materials for electrical applications [5, 6].

Polymer-based composites have developed at a rapid pace thanks to recent developments in the field of material science. Because of these materials' adaptability, affordability, and simplicity of manufacture, they have been thoroughly investigated [7, 8]. Historically seen as cheap and easily pliable materials, polymers have been used extensively, especially, in the field of composites. Combining ceramic additives with polymer matrices has produced composites with increased reflectivity, which is advantageous for a range of electrical and electronic applications [9–12]. These composite materials have been utilized in several fields, such as the production of angular acceleration accelerometers, integrated decoupling capacitors, and acoustic emission sensors [13, 14]. PVA is acknowledged for its exceptional barrier qualities, biodegradability, and biocompatibility. Because of its adaptability, it is used as a carrier for medicine delivery systems and in a variety of sectors, including food and tex-

tiles [15–19]. PVA is well known for its biodegradability, non-toxicity, and high physical qualities [20]. PEG is regarded highly for its low toxicity and water solubility, which makes it a favoured substance in biotechnological applications [21, 22].

2. MATERIALS AND METHOD

In order to obtain a more homogeneous solution, PVA–PEG was combined in 40 ml of distillate water using a magnetic stirrer at 70°C for 45 min to develop the nanocomposites by means of Ag-NPs' addition *via* casting technique at concentrations of 0, 2, 4, and 6 wt.%. The microscopic study was focused using an optical microscope (Olympus Nikon-73346 model, 10× magnification), and a microscopic camera was used to examine samples with different concentrations. Moreover, to know the attenuation characteristics of gamma rays with different concentrations of Ag NPs using nanocomposites to protect against gamma rays, samples were placed in front of a collimated beam produced by Cs-137 gamma-ray sources 5mci. There are two centimetres of separation between the detector and the gamma rays, and using Geiger-counter measurements of the gamma-ray fluxes transmitted through nanocomposites consisting of PVA–PEG/Ag NCs, linear attenuation coefficients were calculated [23, 24]:

$$N = N_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

where N is the gamma-ray attenuation, x is the sample thickness, and N_0 is a gamma-ray incidence.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy Analysis of PVA–PEG/Ag NCs

Figure 1 displays the room-temperature FTIR spectra of PVA–PEG/Ag NCs. The response between the Ag nanoparticle-grafted pure PVA–PEG cluster and FTIR spectra falls within the 4000–500 cm^{-1} area. At 3242.72 cm^{-1} , the spectral peak areas are seen due to the PVA–PVP stretching vibrations' OH-hydroxyl group [25–28]. The absorption peak at 1086.60 cm^{-1} is thought to originate from asymmetric stretching and bending vibrations of the CH_2 group, which are visible at 2906.32 cm^{-1} . The pictures demonstrate the bonding between the polymers and PVA–PEG/Ag NCs [29, 30]. Ag NPs and PVA–PEG mix do not react chemically, according to FTIR

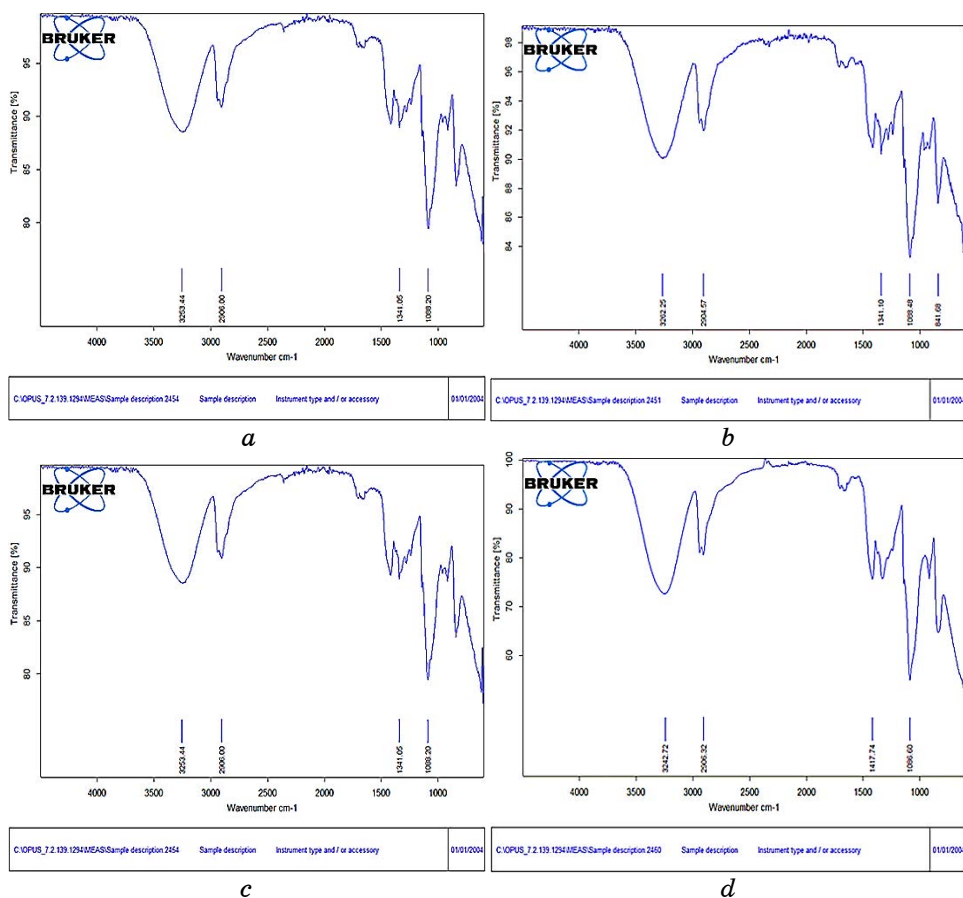


Fig. 1. FTIR spectra of PVA-PEG/Ag NCs: *a*—pure PVA-PEG; *b*—2 wt.% Ag; *c*—4 wt.% Ag; *d*—6 wt.% Ag.

studies. Moreover, our findings demonstrate that the increased concentration of the density of nanocomposites results in a considerable reduction in permeability as Ag-nanoparticles' rise [31, 32].

3.2. Optical Microscopy for PVA-PEG/Ag Nanocomposites

Microscopic images of the PVA-PEG/Ag nanocomposites at $\times 10$ power magnification are shown in Fig. 2. As shown, the Ag NPs and the PVA-PEG blend are separable within the nanocomposites. The sponge-like shape of the filler causes Ag NPs to form a ring-linked network in a PVA-PEG matrix. This indicates that all three dimensions of the matrix are uniformly occupied by nanoparticles. The PVA-PEG assembly completely filled the interfacial space of

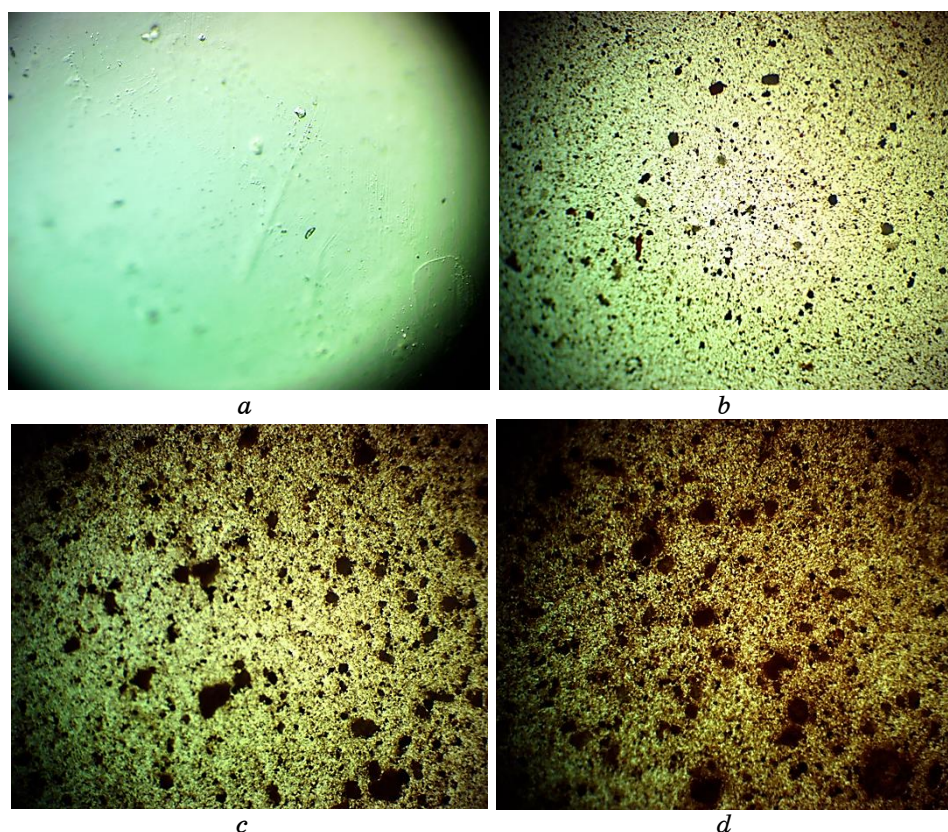


Fig. 2. Photomicrographs for PVA-PEG/Ag NCs: *a*—PVA-PVP pure; *b*—2 wt.% Ag; *c*—4 wt.% Ag; *d*—6 wt.% Ag (magnification— $\times 10$).

the Ag NPs sponges, as shown by the detailed microscopic images in Fig. 2. This is a notable distinction from the tests in Refs. [33–36]. The strong bonds, devoid of any obvious cracks or holes, holding the Ag-NPs' structure and the matrix mixture together serve as proof of this. In nanocomposites, the shape is easily distinguishable. When the Ag-NPs' concentration reaches 6 wt.%, a continuous network of nanoparticles' connections begins. The charge carrier network transmitted through the NPs bound to the PVA-PEG mixture may cause changes in the properties of the films [37, 38].

3.3. Application of PVA/PEG–Ag for Gamma-Rays' Shielding

In Figure 3, the N/N_0 fluctuation for a PVA/PEG mixture with different amounts of Ag nanoparticles is displayed. Because of an increase in attenuation radiation, transmission radiation decreases as

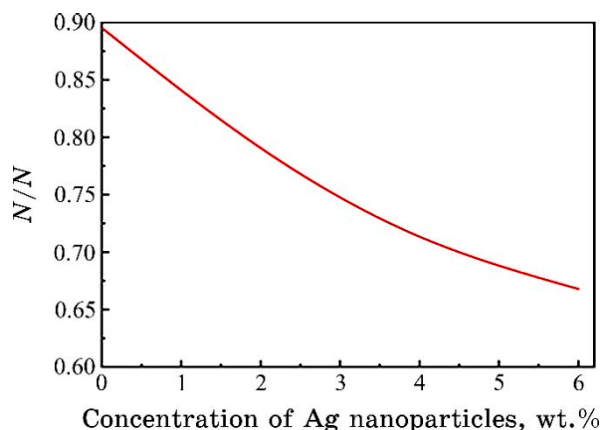


Fig. 3. Change of N/N_0 for PVA/PEG mixture with changed concentrations of Ag NPs.

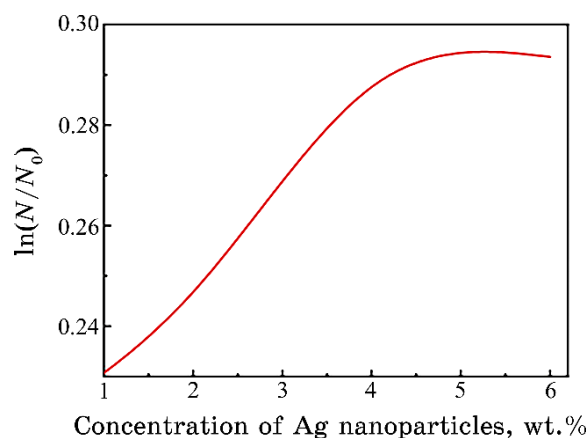


Fig. 4. Variation of $\ln(N/N_0)$ for PVA/PEG mixture with varied Ag-nanoparticles' concentration.

Ag-nanoparticles' concentration rises [39, 40]. Increasing $\ln(N/N_0)$ of the PVA/PEG combination is seen in Fig. 4 along with rising Ag-NPs' concentration.

Figure 5 shows the range of gamma-radiation attenuation coefficients for the PVA/PEG combination, depending on the amount of Ag nanoparticles. The results for polymeric nanocomposites and concrete in the following figure were found to be quite similar. The attenuation increases with the increase of nanoparticles [41]. However, polymer composites were superior to concrete due to their increased mobility, lack of electrical properties, and ability to prevent

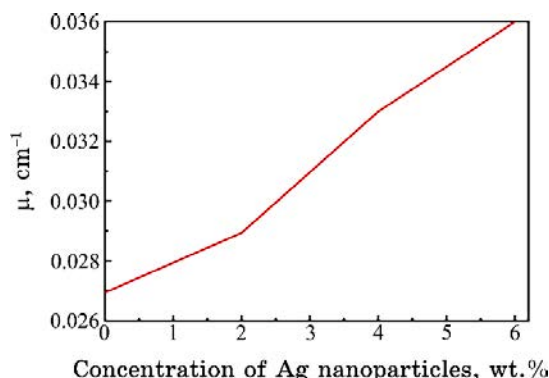


Fig. 5. Differences in the gamma-radiation attenuation coefficients for PVA/PEG blends with varied Ag-nanoparticles' concentration.

neutrons from leaving [42, 43].

4. CONCLUSION

In this work, solution casting was used to create polymer nanocomposites based on PVA/PEG blend. Using an optical microscope, images were obtained, which showed that the Ag-NPs' additions were uniformly distributed throughout the PEO/PVA mixture, forming a continuous network. FTIR images showed that there was a physical reaction, when reaching 6 wt.% of Ag NPs in the mixture. The results show that the attenuation coefficient increases with NPs' content. Based on these results, it can be suggested that these nanocomposites are good building blocks for attenuating gamma rays.

REFERENCES

1. Flávio James Tommasinia, Leonardo da Cunha Ferreira, Lucas Galhardo Pimenta Tienneb, Vinícius de Oliveira Aguiar, Marcelo Henrique Prado da Silva, Luiz Felipe da Mota Rochab, and Maria de Fátima Vieira Marques, *Materials Research*, **21**, No. 6: 523 (2018); <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0086>
2. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14847.1900](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900)
3. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Mater.*, **5**, No. 1: 33 (2007); <https://doi.org/10.1080/15394450701405291>
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).

6. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
7. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Nano Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010).
8. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
10. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**, No. 12: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.13333.1832
12. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14849.1901
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
14. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
15. M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); doi:10.30534/ijeter/2019/06792019
16. D. A. Sabur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 5: 457 (2023); doi:10.1007/s11082-023-04726-8
17. A. Hashim, A. J. Kadham 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>
18. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.12439.1774
19. M.A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
20. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); doi:10.1007/s12633-023-02426-2
21. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
22. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); doi:10.15251/DJNB.2022.173.941
24. A. Hashim, A. J. Kadham 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>
25. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
26. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.10197.1669
27. M. A. Habeeb and A. H. Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 9: 791 (2023); doi:10.1007/s11082-023-05061-8

28. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
29. R. S. Abdul Hamza and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); doi:10.1007/s11082-023-04995-3
30. A. J. Kadham Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, M. A. Habeeb, and H. H. Abed, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 2: 353 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.353-360>
31. M. A. Habeeb and W. H. Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 4: 334 (2023); doi:10.1007/s11082-023-04639-6
32. H. Chandrakala, B. Ramaraj, and G. Madhu, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188>
33. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
34. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/matersci.2023015
35. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014); <https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i12.6675>
36. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15
37. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40
38. N. Tran, A. Mir, D. Mallik, A. Sinha, S. Nayar, and T. J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010).
39. Z. S. Jaber, M. A. Habeeb, and W. H. Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25
40. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); doi:10.11591/ijeei.v6i1.511
41. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1535
42. Madalina Elena Grigore, Elena Ramona Biscu, Alina Maria Holban, Monica Cartelle Gestal, and Alexandru Mihai Grumezescu, *Pharmaceuticals*, **9**, No. 4: 75 (2016); <https://doi.org/10.3390/ph9040075>
43. 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>

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.84.Lf, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.35.-p

Tailored Dielectric Parameters of PVA/Si₃N₄/SiC Nanostructures for Nanoelectronics Fields

Ahmed Hashim¹, Hamed Ibrahim², and Aseel Hadi³

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

²Al-Zahraa University for Women,
Baghdad Road (opposite pole 70),
Kerbala, Iraq

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

The present work explores the synthesis of new PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures and investigates their dielectric properties to utilize in different nanoelectronics fields. The dielectric properties of PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures are tested with frequency ranged in 100 Hz–2 MHz. The results confirm that the dielectric constant and the dielectric loss of PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures are decreased, while the electrical conductivity is raised with rising frequency. The dielectric parameters (dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity) of PVA are enhanced with increasing Si₃N₄–SiC-nanoparticles' content. The final results of dielectric properties for PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures exhibit the fabricated nanostructures as suitable for various nanoelectronics applications.

У цій роботі досліджуються синтез нових наноструктур PVA–Si₃N₄–SiC та їхні діелектричні властивості для використання у різних галузях наноелектроніки. Діелектричні властивості наноструктур PVA–Si₃N₄–SiC було протестовано в діапазоні частот від 100 Гц до 2 МГц. Результати підтвердили, що діелектрична проникність і діелектричні втрати наноструктур PVA–Si₃N₄–SiC зменшилися, тоді як електропровідність зросла зі зростанням частоти. Діелектричні параметри (діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність) PVA поліпшувалися зі збільшенням вмісту наночастинок Si₃N₄–SiC. Остаточні результати дослідження діелектричних властивостей наноструктур PVA–Si₃N₄–SiC показали, що виготовлені наноструктури придатні для

різних застосувань у наноелектроніці.

Key words: PVA, Si_3N_4 , SiC, nanostructures, dielectric properties.

Ключові слова: полівініловий спирт, Si_3N_4 , SiC, наноструктури, діелектричні властивості.

(Received 28 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymer materials have fascinated scientists because they are safe, economical, plentiful, and have eco-sustainable properties and extensive application in technical and scientific study. They can be used in optoelectronics, solar cells, UV-filters, coatings, photovoltaics, light-emitting diodes (LEDs), laser production, as well as several other potential applications [1]. Recent research has demonstrated the benefits of using inorganic nanofillers in preparing polymeric nanocomposites. For example, integrating semiconductor materials as nanofillers doped onto polymer membranes has attracted critical attention due to their potential applications in optics and electronics. The high miscibility of these materials on polymeric membranes explains the complexity of their interaction, although it is important to note that adding nanofillers to the polymer matrix can alter the properties of the polymer itself [2–5].

PVA is one of the most promising examples of biodegradable matrix polymers used in mulch films. These polymers have good potential as biodegradable matrices in environmental friendly composites, in comparison to carbon fibres composites or any non-biodegradable, recyclable fillers. PVA is widely used in agricultural mulch films or biodegradable packaging. For many innovative and environmentally conscious manufacturers, composite consisting of PVA, a biopolymer, with natural fibres, that will further improve PVA biodegradability and physical properties, is choice of eco-sustainable materials [6]. Silicon nitride (Si_3N_4) has outstanding physical, mechanical and chemical characteristics involving hardness, fracture toughness and strength at room and high temperatures, which compose them appropriate for employ in many structural fields [7].

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 that demand a low thermal expansion coefficient and elevated thermal conductivity properties [8]. The nanocomposites were included huge applications in different approaches like optical fields [9–18], antibacterial defence [19–27], *etc.* This study aims to prepare of new PVA– Si_3N_4 –SiC nanostructures and

examining the dielectric properties to use in altered nanoelectronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The samples of PVA-Si₃N₄-SiC nanostructures were fabricated with different concentrations of PVA and Si₃N₄-SiC nanoparticles (NPs) using casting method. 1 gm of PVA was dissolved in 30 ml of distilled water to fabricate the pure PVA film. The Si₃N₄-SiC NPs were added to polymer solution with concentration 1:1, and ratios are of 1.3, 2.6 and 3.9 wt.%. The dielectric properties were investigated in the range of frequencies between 100 Hz and 2 MHz by LCR-meter type by means of the HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER. The dielectric constant, ϵ' , was calculated by [28]

$$\epsilon' = C_p / C_0, \quad (1)$$

where C_p is the matter capacitance and C_0 is the vacuum capacitance. The dielectric loss, ϵ'' , is determined by [29]

$$\epsilon'' = \epsilon' D, \quad (2)$$

where D represents the dispersion factor. The A.C. conductivity is given by [30]

$$\sigma_{A.C.} = \omega \epsilon'' \epsilon_0, \quad (3)$$

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 display the performances of dielectric constant and dielectric loss, respectively, with frequency for PVA-Si₃N₄-SiC nanostructures with different ratios of Si₃N₄-SiC NPs. The dielectric constant and dielectric loss are increased as the Si₃N₄-SiC-NPs' content increased that is related to rise in the number of charges' carriers. The significant trend of reduced dielectric constants with frequency increases. The high frequency reveals a diminished spatial charge polarization within the binding with an electrode. Moreover, imperfections and deficiencies may exist, causing the loss of the dielectric properties of the polymer. The importance of dielectric constant in electronics and insulating materials is established. However, the dependence on frequency is revealed with the permittivity of dielectric loss. At a high frequency, the dielectric loss permittivity is low; this pattern provides convincing evidence of the

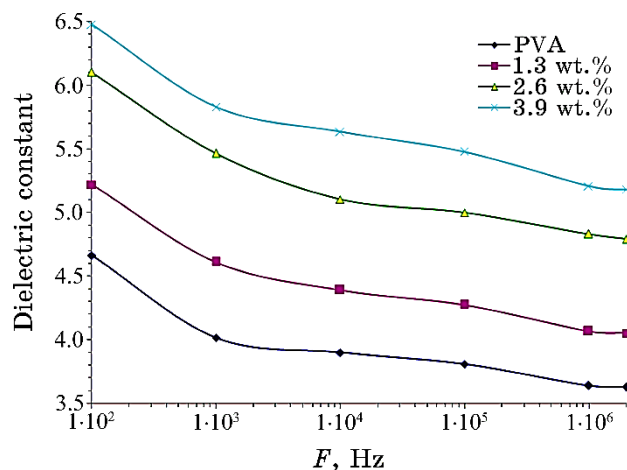


Fig. 1. Performance of dielectric constant with frequency for PVA-Si₃N₄-SiC nanostructures.

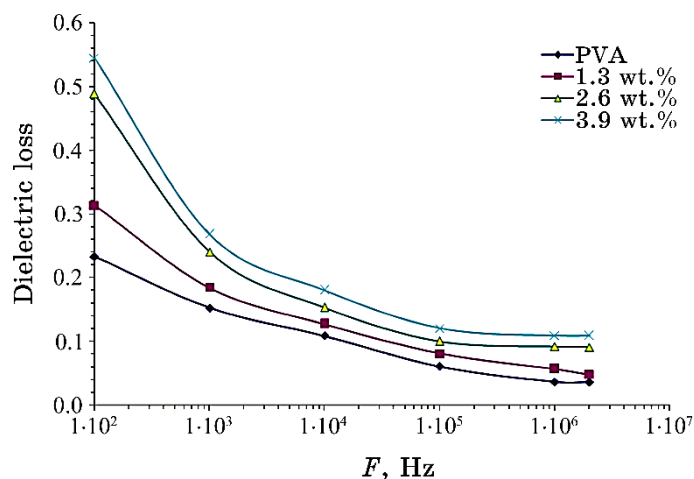


Fig. 2. Variation of dielectric loss with frequency for PVA-Si₃N₄-SiC nanostructures.

minor participation of ionic polarization at this frequency. Meanwhile, the production of the polarization mechanism is discovered at lower frequencies [31–48].

Figure 3 shows the variation of electrical conductivity of PVA-Si₃N₄-SiC nanostructures with frequency for different contents of Si₃N₄-SiC NPs. At elevated frequency, the A.C. conductivity increases due to the excess charges' carriers produced, which are assigned to the trapped charge activation in the polymeric material

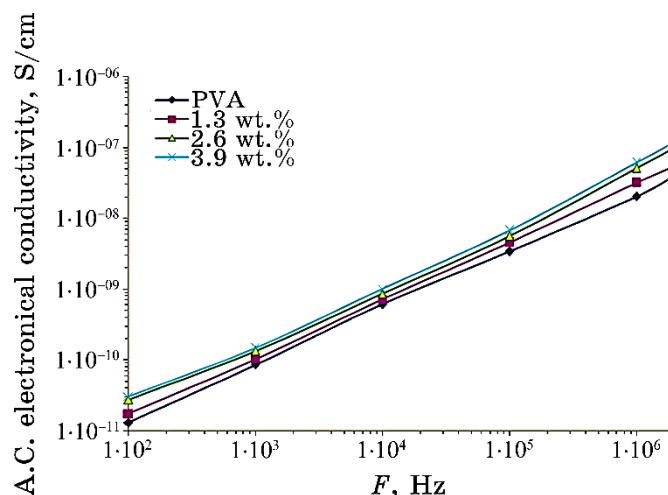


Fig. 3. Behaviour of electrical conductivity of PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures with frequency for different contents of Si₃N₄–SiC NPs.

that undergoes localized motion. The highest value of conductivity was at highest content of Si₃N₄–SiC NPs that can be assigned efficient conductive networks created when Si₃N₄–SiC NPs are filling in polymeric medium [49–60].

4. CONCLUSIONS

The current study covered the fabrication of PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures to employ in a variety of nanoelectronics fields. The dielectric properties of PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures were studied. The results showed that the dielectric parameters (dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity) of PVA were enhanced with increasing Si₃N₄–SiC-NPs' content. The dielectric constant of PVA is increased by about 28%, when the Si₃N₄–SiC-NPs' content reached to 3.9% at 100 Hz. The dielectric constant and the dielectric loss of PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures are decreased, while the electrical conductivity is raised with increasing frequency. The results of dielectric properties for PVA–Si₃N₄–SiC nanostructures exhibited that the fabricated nanostructures are suitable for various nanoelectronics applications.

REFERENCES

1. 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>
2. Samer H. Zyoud, Thekayat H. Al-Abdulaal, Ali Almoadi, Mohammed S. Alqahtani, Farid A. Harraz, Mohammad S. Al-Assiri, Ibrahim S. Yahia, Heba Y. Zahran, Mervat I. Mohammed, and Mohamed Sh. Abdel-wahab, *Crystals*, **13**, Iss. 4: 1 (2023); <https://doi.org/10.3390/cryst13040608>
 3. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 163 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.163>
 4. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 535 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.535>
 5. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 153 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.153>
 6. B. K. Tan, Y. C. Ching, S. C. Poh, L. C. Abdullah, and S. N. Gan, *Polymers*, **7**: 2205 (2015); [doi:10.3390/polym7111509](https://doi.org/10.3390/polym7111509)
 7. Qadir Awais, Balazsi Katalin, Balazsi Csaba Ivor Michal, and Dusza Jan, *Processing and Application of Ceramics*, **14**, Iss. 1: 25 (2020); <https://doi.org/10.2298/PAC2001025Q>
 8. F. J. Tommasini, L. C. Ferreira, L. G. P. Tienne, V. D. Aguiar, M. H. P. da Silva, L. F. D. M. Rocha, and M. D. F. V. Marques, *Materials Research*, **21**, No. 6: 1 (2018); [doi:10.1590/1980-5373-MR-2018-0086](https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0086)
 9. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
 10. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
 11. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
 12. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
 13. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
 14. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
 15. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
 16. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
 17. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
 18. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
 19. Ahmed Hashim, Ibrahim R. Agool, and Kadhim J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
 20. Angham Hazim, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
 21. Angham Hazim, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
 22. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nano-*

- tehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
23. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>
24. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 199 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.199>
25. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 451 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.451>
26. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 815 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.815>
27. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 821 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.821>
28. C. Srikanth, G. M. Madhu, H. Bhamidipati, and S. Srinivas, *AIMS Materials Science*, **6**, No. 6: 1107 (2019).
29. Elsayed Elbayoumy, Nasser A. El-Ghamaz, Farid Sh. Mohamed, Mostafa A. Diab, and Tamaki Nakano, *Polymers*, **13**, Iss. 17: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13173005>
30. K. Prabha and H. S. Jayanna, *Open Journal of Polymer Chemistry*, **5**: 47 (2015); <https://doi.org/10.4236/ojpcchem.2015.54006>
31. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040039 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120116>
32. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040031 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120171>
33. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 553 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.553>
34. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 545 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.545>
35. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 505 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.505>
36. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 527 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.527>
37. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
38. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 642 (2023) (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
39. Huda Abdul Jalil Hussien and Ahmed Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
40. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Farhan Lafta Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
41. Arshad Fadhil Kadhim and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
42. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
43. Bahaa Hussien, Alaa J. Kadham Algidsawi, and Ahmed Hashim, *Australian*

- Journal of Basic and Applied Sciences*, 5, No. 7: 933 (2011); <https://www.ajbasweb.com/old/ajbas/2011/July-2011/933-936.pdf>
44. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1879**: 032109 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032109
 45. Ahmed Hashim and Qassim Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 873 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873>
 46. Samer H. Zyoud, Ali Almoadi, Thekayat H. AlAbdulaal, Mohammed S. Alqahtani, Farid A. Harraz, Mohammad S. Al-Assiri, Ibrahim S. Yahia, Heba Y. Zahran, Mervat I. Mohammed, and Mohamed Sh. Abdel-wahab, *Polymers*, **15**: No. 6: 1351 (2023); <https://doi.org/10.3390/polym15061351>
 47. Dalal Hassan and Ahmed Hashim Ah-yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, No. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 48. Dalal Hassan and Ahmed Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
 49. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
 50. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>
 51. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
 52. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
 53. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
 54. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 883 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883>
 55. Zinah Sattar Hamad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
 56. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
 57. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
 58. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
 59. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
 60. A. E. Tarabiah, Hisham A. Alhadlaq, ZabnAllah M. Alaizeri, Abdullah A. A. Ahmed, G. M. Asnag and Maqusood Ahamed, *Journal of Polymer Research*, **29**: Article No. 167 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03011-8>

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np, 85.60.Bt

Fabrication and Enhanced Optical Properties of $\text{ZrO}_2/\text{PbO}_2$ -Nanostructures-Doped PVA for Optoelectronics Fields

Ahmed Hashim¹, Hamed Ibrahim², Batool Mohammed¹,
Eman Hammod Abdullah¹, and Aseel Hadi³

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

²Al-Zahraa University for Women,
Baghdad Road (opposite pole 70),
Kerbala, Iraq

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

This work aims to fabricate of the PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites and to investigate the optical properties to utilize them in different optical and electronic fields. The optical properties of the PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites are tested in wavelength range 200–800 nm. The results show that the PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites have high absorption in UV region. The PVA absorbance is increased, while both the transmittance and the energy band gap are reduced with increasing ZrO_2 - PbO_2 -NPs' content. The obtained results show that the PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites may be useful in different optoelectronics applications.

Метою цієї роботи є створення нанокомпозитів PVA- ZrO_2 - PbO_2 та дослідження їх оптичних властивостей для використання в різних оптичних й електронних галузях. Оптичні властивості нанокомпозитів PVA- ZrO_2 - PbO_2 було протестовано в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм. Результати показали, що нанокомпозити PVA- ZrO_2 - PbO_2 мають високе вбирання в УФ-діапазоні. Вбирання PVA збільшувалося, тоді як пропускання та ширина забороненої енергетичної зони зменшувалися зі збільшенням вмісту наночастинок ZrO_2 - PbO_2 . Одержані результати показали, що нанокомпозити PVA- ZrO_2 - PbO_2 можуть бути корисними в різних оптоелектронних застосуваннях.

Key words: PVA, PbO_2 , ZrO_2 , nanocomposites, absorbance, energy gap.

Ключові слова: PVA, PbO₂, ZrO₂, наноккомпозити, вбирання, заборонена енергетична зона.

(Received 28 November, 2023)

1. INTRODUCTION

The optical characteristics of composite matters may be enhanced by adding of different semiconducting ceramics nanostructures into the matrix of polymer in order to make materials with required physical characteristics for optoelectronic and technological fields in the UV area [1]. A hybrid material consists of soluble polymers with inorganic component with excellent mechanical, optoelectronics and dielectric properties due to the combination of the organic and inorganic components, and it can be deposited as a thin film in different substrates. Therefore, the number of contributions in the development of hybrid composites based on polymers and nanoparticles with high permittivity, low cost, and easily tuneable properties, have become a hot topic in the research of materials [2]. Polyvinyl alcohol (PVA) has high tensile strength and flexibility, high oxygen and aroma barrier property. It also has estimable film forming, blending and adhesive properties. Visible light transmission is very strong. The role of PVA polymer composites in scientific fields is well recognized [3, 4]. The addition of nanostructures into the polymer leads to improving the optical, dielectric, structural, morphological, and electronic properties to utilize in different approaches like sensors [5–11], electronics and optoelectronics [12–27], energy storage [28–36]. The present work investigated the fabrication of PVA–ZrO₂–PbO₂ nanocomposites and exploring the optical properties to use in various optoelectronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

PVA–ZrO₂–PbO₂-nanocomposite films were prepared from both PVA as a matrix and ZrO₂–PbO₂ nanoparticles as an additive by using casting technique. The PVA–ZrO₂–PbO₂ nanocomposites were fabricated *via* dissolving of 1 gm of PVA in 30 ml of distilled water using magnetic stirrer to obtain solution that is more homogeneous. Then, ZrO₂–PbO₂ nanoparticles with contents of 2%, 4% and 6% were added to the PVA.

The optical properties of PVA–ZrO₂–PbO₂ nanocomposites were measured using the double-beam spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800 Å) in wavelengths' range 200–800 nm. The coefficient of absorption (α) is calculated as $\alpha = 2.303A/t$, where A is the absorbance and t is the film thickness [37]. The energy gap is given as

$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^r$, where C is the constant, $h\nu$ is the photon energy, E_g is the energy gap, and $r = 2$ and 3 for allowed and forbidden indirect transitions [38].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the behaviour optical absorbance of PVA- ZrO_2 - PbO_2 -nanocomposite films with photon wavelength. The absorption spectra increases as the ZrO_2 - PbO_2 -NPs' content rises. The rise in the absorbance with rising ZrO_2 - PbO_2 -NPs' content within the polymer medium reflected the rise of the defects' number in the host polymer medium.

The PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites have high absorbance in the UV region due to the high energy of photons at these energies. The increase of absorbance for PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites with increasing ZrO_2 - PbO_2 -NPs' content may be due to increase of number of charge carriers, which absorb and scatter the photons, leading to decrease in transmittance (Fig. 2). Figure 2 demonstrates the optical transmission spectra of PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites. The optical transmission is reduced, when ZrO_2 - PbO_2 -NPs' content rise. This reduction in the transmission refers to the scattering processes raising the incident photons by denser NPs filling the polymer medium [39–51].

Figures 3 and 4 show the energy gap values of allowed and forbidden indirect transitions, respectively, for PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites. The energy gap of PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites is reduced, when the ZrO_2 - PbO_2 -NPs' content rises. This decrease indicates on the formation charge-transfer complexes due to the defects in the polymer medium. These defects create the localized levels in the energy gap. The formed levels lead to reducing the energy band gap, when the nanoparticles' content rises in the polymer matrix [52–65].

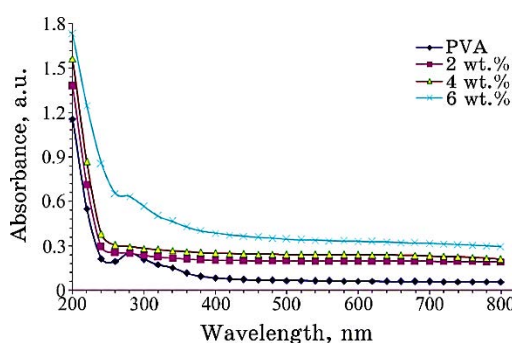


Fig. 1. Absorbance of PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites with photon wavelength.

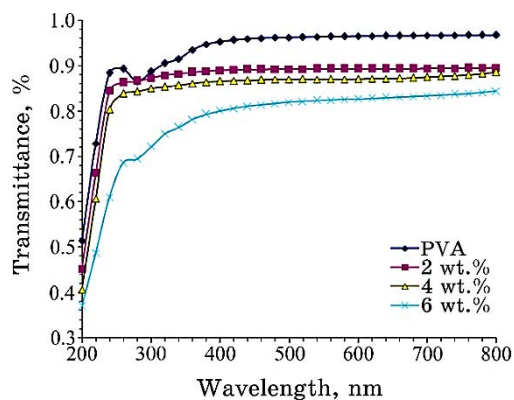


Fig. 2. Optical transmittance spectra of PVA-ZrO₂-PbO₂ nanocomposites.

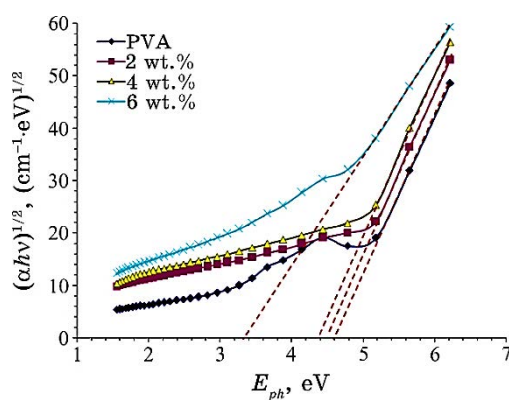


Fig. 3. Energy gap values of allowed indirect transitions for PVA-ZrO₂-PbO₂ nanocomposites.

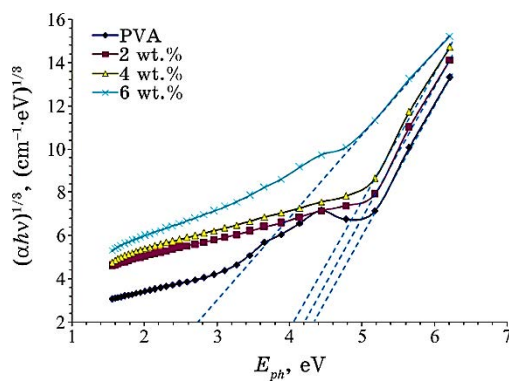


Fig. 4. Energy gap values of forbidden indirect transitions for PVA-ZrO₂-PbO₂ nanocomposites.

4. CONCLUSION

The present work includes fabrication of PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites and studying their optical properties to apply in the optical and electronic fields. The results indicated that the PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites have high absorption of photons at UV region. The optical transmittance and the energy band gap of PVA were reduced, while the absorbance was increased with increasing ZrO_2 - PbO_2 NPs' content. The attained results demonstrated that the PVA- ZrO_2 - PbO_2 nanocomposites might be useful in various optoelectronics fields.

REFERENCES

1. Ali F Al-Shawabkeh, Ziad M Elimat, and Khaleel N Abushgair, *J. of Thermoplastic Comp. Mater.*, **36**, Iss. 3: 1 (2021); <https://doi.org/10.1177/08927057211038631>
2. R. Ambrosio, A. Carrillo, M. de la L. Mota, K. de la Torre, R. Torrealba, M. Moreno, H. Vazquez, J. Flores, and I. Vivaldo, *Polymers*, **10**, Iss. 12: 1 (2018); doi:10.20944/preprints201810.0567.v1
3. C. Srikanth, C. Sridhar, B. M. Nagabhushana, and R. D. Mathad, *J. of Adv. Phys.*, **5**, Iss. 2: 105 (2014); <https://doi.org/10.1166/jap.2016.1235>
4. Chougale Ravindra, Masti Sarswati, Gouda Sukanya, Patil Shivalila, Yakkerimath Soumya, and Kasai Deepak, *Research Journal of Physical Sciences*, **3**, Iss. 8: 1 (2015); https://www.isca.me/PHY_SCI/Archive/v3/i8/1.ISCA-RJPS-2015-014.pdf
5. H. A. J. Hussien, R. G. Kadhim, and A. Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012187
6. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 865 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865>
7. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 893 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893>
8. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019); <https://www.ijstr.org/final-print/nov2019/Fabrication-Of-Novel-pvaniosic-Nanocomposites-Structural-Electronic-And-Optical-Properties-For-Humidity-Sensors.pdf>
9. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
10. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012119 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012119
11. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012186 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012186
12. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *AIP Con-*

- ference Proceedings, **2591**: 040008 (2023);
<https://doi.org/10.1063/5.0119838>
13. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Hayder M. Abduljalil, and Aseel Hadi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 743 (2023);
<https://doi.org/10.1007/s11082-023-05048-5>
 14. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 289 (2023);
<https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.289>
 15. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 83 (2023);
<https://doi.org/10.1007/s12633-022-01978-z>
 16. F. S. Jaber, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **15**: 71(2023);
<https://doi.org/10.1007/s12633-022-02000-2>
 17. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **54**: Article No. 403 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03784-8>
 18. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
 19. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: Article No. 210 (2020); [doi:10.1007/s00894-020-04479-1](https://doi.org/10.1007/s00894-020-04479-1)
 20. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 21. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 22. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 23. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023);
<https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
 24. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023);
<https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
 25. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 1: 67 (2022); [doi:10.15330/pcss.23.1.67-71](https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.67-71)
 26. Huda Bkheet Hasan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 3: 454 (2022);
[doi:10.15330/pcss.23.3.454-460](https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.454-460)
 27. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 841 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.841>
 28. Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, Ammar Ali Abd, and Ahmed Hashim, *International Journal of Advances in Applied Sciences*, **8**, No. 2: 154 (2019);
[doi:10.11591/ijaas.v8i2.pp154-156](https://doi.org/10.11591/ijaas.v8i2.pp154-156)
 29. Maithem Hussein Rasheed, Ahmed Hashim, and Farhan Lafta Rashid, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 374 (2021);
<https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.347>
 30. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 173 (2023);
[doi:10.26565/2312-4334-2023-1-21](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-21)
 31. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 177 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-1-22](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-22)
 32. A. S. Shareef, Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi and Ahmed Hashim, *Inter-*

- national Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
33. Aseel Hadi, Ahmed Hashim, and Dalal Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323
 34. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
 35. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, Mohammed H. Abbas, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 181 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-23
 36. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, Mohammed H. Abbas, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 185 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-24
 37. A. A. Al-Muntaser, Rami Adel Pashameah, Abdu Saeed, Reem Alwafi, Eman Alzahrani, Samah A. AlSubhi, and A. Y. Yassin, *J. Mater. Electron.*, **34**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10104-7>
 38. T. A.-Baset, M. Elzayat, and S. Mahrous, *Int. J. of Polym. Sci.*, **2016**: Article ID 1707018 (2016); <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1707018>
 39. Ahmed Hashim, Eman Hammod Abdullah, Farhan Lafta Rashid, and Aseel Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 697 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.697>
 40. Marwa Sajjad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 831 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.831>
 41. Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
 42. Musaab Khudhur Mohammed, Eman Hammod Abdullah, Dalal Hassan, and Ahmed Hashim, *Revue des Composites et des Matériaux Avancés—Journal of Composite and Advanced Materials*, **32**, No. 6: 305 (2022); <https://doi.org/10.18280/rcma.320606>
 43. Yousif Y. Mijbil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 497 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.497>
 44. Maithem Hussein Rasheed, Abdulsattar Khudhair Abbas, Farhan Lafta Rashid, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 761 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.761>
 45. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
 46. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 716 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04994-4>
 47. Ahmed Hashim, Batool Mohammed, Aseel Hadi, and Hamed Ibrahim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **34**: 611 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02846-y>
 48. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 556 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04830-9>
 49. Hiba Kamil Jaafar, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 989 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05208-7>
 50. Ahmed Hashim, Saif M. Alshrefi, Hussein H. Abed, and Aseel Hadi, *Journal*

- of *Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **34**: 703 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02866-8>
51. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
 52. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
 53. Hiba Kamil Jaafar, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **16**: 603 (2024); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02706-x>
 54. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **54**: Article No. 704 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04094-9>
 55. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Polymer Bulletin*, **80**: 9059 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04502-w>
 56. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **53**: Article No. 501 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03157-7>
 57. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *Polymer Bulletin*, **79**: 5219 (2022); <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03778-8>
 58. Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: Article No. 478 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 59. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, **15**: 7085 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02572-7>
 60. Angham Hazim, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 61. Arshad Fadhil Kadhim and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 432432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
 62. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
 63. Angham Hazim, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983(2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
 64. Ahmed Hashim, Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 65. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Hamed Ibrahim, and Farhan Lafta Rashid, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **34**: 1678 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02908-1>

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np, 85.60.Bt

Augmented Optical Properties of PVA/Ti/NiO Nanostructures for Photonics and Optical Applications

Ahmed Hashim¹, Hamed Ibrahim², Batool Mohammed¹,
Eman Hammoud Abdullah¹, and Aseel Hadi³

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

²*Al-Zahraa University for Women,
Baghdad Road (opposite pole 70),
Kerbala, Iraq*

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

The nanocomposites' films of metal/ceramics-doped polymers have huge applications in different modern industries. In this work, the Ti/NiO-nanoparticles-doped PVA is used to fabricate the PVA-Ti-NiO-nanocomposites' films. The optical properties of the PVA-Ti-NiO nanocomposites' films are studied. The results for optical properties illustrate that the PVA-Ti-NiO nanocomposites have elevated absorbance in ultra-violet region. The absorbance of PVA is raised, while the transmittance and energy band gap are decreased with rising Ti-NiO-nanoparticles' content. The results prove that the PVA-Ti-NiO-nanocomposites' films are appropriate for many nano- and optoelectronic fields.

Нанокompозитні плівки з полімерів, легованих металом і керамікою, мають широке застосування в різних сучасних галузях промисловості. У цій роботі було використано полівініловий спирт (ПВС), легований наночастинками Ti/NiO, для одержання нанокompозитних плівок ПВС-Ti-NiO. Було досліджено оптичні властивості нанокompозитних плівок ПВС-Ti-NiO. Результати дослідження оптичних властивостей показали, що нанокompозити ПВС-Ti-NiO характеризуються підвищеним вбиранням в ультрафіолетовому діапазоні. Вбирання ПВС збільшувалося, тоді як пропускання та ширина забороненої енергетичної зони зменшувалися зі збільшенням вмісту наночастинок Ti/NiO. Остаточні ре-

зультати довели, що нанокompозитні плівки ПВС–Ti–NiO підходять для багатьох галузей нано- й оптоелектроніки.

Key words: PVA, Ti, NiO, nanocomposites, absorbance, transmittance, energy gap.

Ключові слова: полівініловий спирт, Ti, NiO, нанокompозити, вбирання, пропускання, енергетична заборонена зона.

(Received 28 November, 2023)

1. INTRODUCTION

The production of novel polymeric nanocomposites have been widely studied by the current applications on nanosize inorganic fillers in the food packaging field, barrier applications, sensors, antimicrobial, conductive, coatings, antiballistic products and other materials. The characteristics and properties of the nanocomposites are influenced by the type of filler used as well as by the polymeric matrix. The applications encompass several areas such as electronic, medicine, military, aerospace, marine and vehicles [2]. Polyvinyl alcohol (PVA) is a biocompatible, biodegradable and non-toxic water-soluble polymer. This polymer is an excellent adhesive, has good organic solvent resistance and its resistance to oxygen passage is superior to that of any other known polymer. It is one of the few water-soluble semicrystalline polymers with good interfacial characteristics. It is widely used in the textile industry, in the packaging industry and in biomedical applications such as contact lenses, medication, orthopaedic materials, tissue engineering, and the manufacturing of artificial organs [2].

Transition metal oxides, such as nickel-oxide (NiO) nanoparticles, have recently received a lot of attention from researchers due to their low cost, stability, and optoelectronic characteristics. NiO is used in electrochemical capacitors, batteries, gas sensors, magnetic materials, and catalysis [3].

Titanium is an exceedingly attractive substance in the components to fabricate for a variety of fields ranging from implants of biomedical to automotive fuel injectors because of its lower density, elevated strength, superior resistance of corrosion and biocompatibility. The ratio of elevated strength and elevated corrosion resistance to weight make Ti and its alloys perfect substances for numerous fields [4].

The nanostructured materials and nanostructures-doped polymers have attractive properties to employ in various fields such as optical fields [5–12], sensors [13–19], thermal energy storage [20–28], etc. This work includes synthesis of PVA–Ti–NiO-nanocomposites'

films and investigation of their optical properties to use in different photonic and electronic devices.

2. MATERIALS AND METHODS

The used materials in present work are PVA and Ti–NiO nanoparticles (NPs). Films of PVA–Ti–NiO nanocomposites were fabricated by pure PVA and PVA doped with Ti–NiO nanoparticles using casting technique. The pure PVA film was fabricated *via* dissolving of 1 gm of PVA in 30 ml of distilled water using magnetic stirrer to obtain solution that is more homogeneous. The PVA–Ti–NiO nanocomposites' films were prepared by adding of Ti–NiO nanoparticles with contents of 1%, 2% and 3% to the PVA. The optical properties of PVA–Ti–NiO nanocomposites were tested using the double-beam spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800Å) in wavelength 200–800 nm. The coefficient of absorption (α) was found as $\alpha = 2.303A/t$, where A is the absorbance and t is the film thickness [29]. The energy gap was determined as $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^r$, where C is the constant, $h\nu$ is the photon energy, E_g is the energy gap, and $r = 2$ and 3 for allowed and forbidden indirect transitions [30].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The performance of absorbance of PVA–Ti–NiO nanocomposites with photon wavelength is shown in Fig. 1. The PVA–Ti–NiO nanocomposites have high absorption within the UV-spectrum related to high energy of these photons. The optical absorption of PVA rises, when the Ti–NiO-NPs' ratio rises, that is due to increase in the

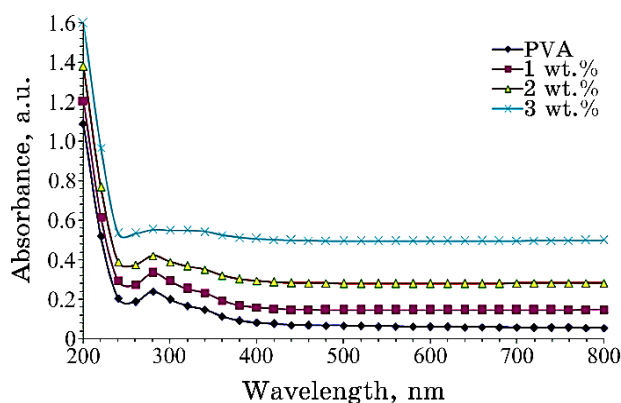


Fig. 1. Performance of absorbance for PVA–Ti–NiO nanocomposites with photon wavelength.

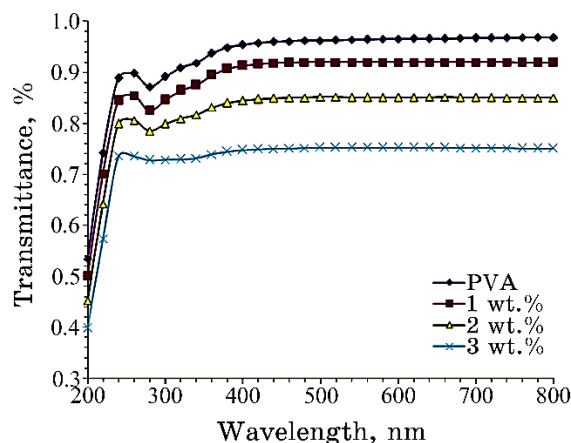


Fig. 2. Behaviour of transmittance for PVA-Ti-NiO nanocomposites with photon wavelength.

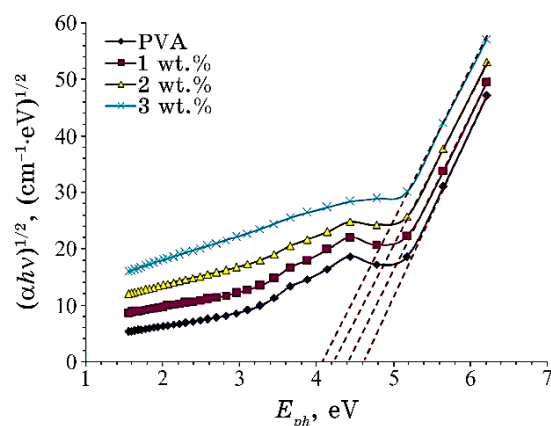


Fig. 3. Energy gap values of allowed indirect transition for PVA-Ti-NiO-nanocomposites' films.

density of charge carriers, which absorb the photons of incident light; hence, the optical transmission will be reduced as illustrated in Fig. 2. The nanostructures have high absorption and low transmission in the UV region that is related to the high energy of photons at these energies [31–44].

Figures 3 and 4 illustrate the energy gap of allowed and forbidden indirect transitions for PVA-Ti-NiO-nanocomposites' films, respectively. The E_g values for PVA are decreased with rising in the Ti-NiO-NPs' content due to the charges-complexes transfer between the functional groups of PVA and the Ti-NiO-NPs' atoms. The de-

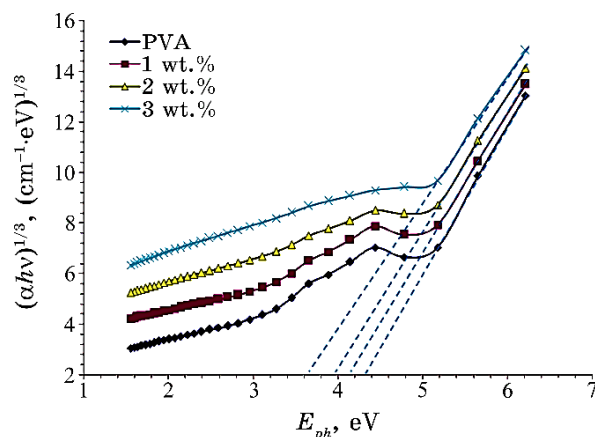


Fig. 4. Energy gap values of forbidden indirect transition for PVA–Ti–NiO-nanocomposites' films.

crease in the energy band gap values is suggested to rise with a disturbance degree producing the localized levels in the nanocomposites' structures that leads to reducing of the energy gap [45–57].

4. CONCLUSION

This study aims to prepare of PVA–Ti–NiO-nanocomposites' films. The optical properties of PVA–Ti–NiO-nanocomposites' films were studied. The results of optical properties showed that the PVA–Ti–NiO nanocomposites have high absorbance of UV-region photons. The absorbance of PVA was raised, while the transmittance and energy band gap were decreased with rising Ti–NiO-NPs' content. The results confirmed that the PVA–Ti–NiO-nanocomposites' films are suitable for numerous nano- and optoelectronic applications.

REFERENCES

1. F. J. Tommasini, L. D. 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: 1 (2018); <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0086>
2. Raquel Couto de Azevedo Gonçalves Mota, Emerson Oliveira da Silva, and Livia Rodrigues de Menezes, *Materials Sciences and Applications*, **9**, No. 5: 473 (2018); <https://doi.org/10.4236/msa.2018.95033>
3. E. Salim and A. E. Tarabiah, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **33**: 1638 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02591-2>

4. H. Ö. Gülsoy, S. Özbey, S. Pazarlioglu, M. Çiftci, and H. Akyurt, *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, **4**, No. 2: 111 (2016).
5. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
6. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
7. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
8. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
9. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 9 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
10. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
11. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
12. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
13. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
14. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
15. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012119 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012119](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012119)
16. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012186 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012186](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012186)
17. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012187 (2021), [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012187](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012187)
18. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 865 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865>
19. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 893 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893>
20. Abbas sahi Shareef, Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
21. Aseel Hadi, Ahmed Hashim, and Dalal Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); [doi:10.11591/eei.v9i1.1323](https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323)
22. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
23. Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, Ammar Ali Abd, and Ahmed Hashim, *In-*

- ternational Journal of Advances in Applied Sciences*, **8**, No. 2: 154 (2019); doi:10.11591/ijaas.v8i2.pp154-156
24. Maithem Hussein Rasheed, Ahmed Hashim, and Farhan Lafta Rashid, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 374 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.347>
 25. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 173 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-21
 26. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 177 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-22
 27. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, M. H. Abbas, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 181 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-23
 28. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, M. H. Abbas, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 185 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-24
 29. Abdullah Ahmed Ali Ahmed, Abdullah Mohammed Al-Hussam, Abdu Mohammed Abdulwahab, and Ahmed Nasser Ahmed Ali Ahmed, *AIMS Mater. Sci.*, **5**, Iss. 3: 1 (2018); doi:10.3934/matricsci.2018.3.533
 30. Sultan Alhassan, Majed Alshammari, Khulaif Alshammari, Turki Alotaibi, Alhulw H. Alshammari, Yasir Fawaz, Taha Abdel Mohaymen Taha, and Mohamed Henini, *Polymers*, **15**: 1 (2023); <https://doi.org/10.3390/polym15092232>
 31. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
 32. Hiba Kamil Jaafar, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **16**: 603 (2024); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02706-x>
 33. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **54**: Article No. 704 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04094-9>
 34. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Polymer Bulletin*, **80**: 9059 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04502-w>
 35. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **53**: Article No. 501 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03157-7>
 36. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *Polymer Bulletin*, **79**: 5219 (2022); <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03778-8>
 37. Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 38. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 7085 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02572-7>
 39. Angham Hazim, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 40. Arshad Fadhil Kadhim and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
 41. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>

42. Angham Hazim, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
43. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
44. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Hamed Ibrahim, and Farhan Lafta Rashid, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **34**: 1678 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02908-1>
45. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
46. Ahmed Hashim, Eman Hammod Abdullah, Farhan Lafta Rashid, and Aseel Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 697 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.697>
47. Marwa Sajjad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 831 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.831>
48. Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
49. Musaab Khudhur Mohammed, Eman Hammod Abdullah, Dalal Hassan, and Ahmed Hashim, *Revue des Composites et des Matériaux Avancés—Journal of Composite and Advanced Materials*, **32**, No. 6: 305 (2022); <https://doi.org/10.18280/rcma.320606>
50. Yousif Y. Mijbil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 497 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.497>
51. Maithem Hussein Rasheed, Abdulsattar Khudhair Ab-bas, Farhan Lafta Rashid, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 761 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.761>
52. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
53. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Opt. and Quan. Electron.*, **55**: Article No. 716 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04994-4>
54. Ahmed Hashim, Batool Mohammed, Aseel Hadi, and Hamed Ibrahim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **34**: 611 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02846-y>
55. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Opt. and Quan. Electron.*, **55**: Article No. 556 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04830-9>
56. Hiba Kamil Jaafar, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Opt. and Quan. Electron.*, **55**: Article No. 989 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05208-7>
57. Ahmed Hashim, Saif M. Alshrefi, Hussein H. Abed, and Aseel Hadi, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **34**: 703 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02866-8>

PACSnumbers: 68.55.J-, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.40.Tv, 82.35.Np

Structural and Optical Characteristics of PVA/SnO₂/MnO₂ Nanocomposites for Optical Devices

Saad Abbas Jasim¹, M. Jawad K¹, Olaa H. Altemeemi²,
Majeed Ali Habeeb¹, and Halah Mohammed¹

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

²College of Engineering,
Department of Mechanical Engineering,
Wasit University,
Wasit, Iraq

In this research, different concentrations of manganese dioxide (MnO₂) and tin dioxide (SnO₂) are composed with polyvinyl alcohol (PVA) to form the PVA/MnO₂/SnO₂ films. The optical images demonstrate surface structure and morphological characteristics of the prepared films. The FTIR of PVA/SnO₂/MnO₂ nanocomposites manifest the obvious broad peaks at 3264 and 3242 cm⁻¹ due to –OH groups and at 2020 cm⁻¹ due to stretching vibrations. The optical characteristics of PVA/MnO₂/SnO₂ films are recorded by means of UV–Vis spectroscopy. The band gap is reduced from 3.73 eV to 2.95 eV for PVA/SnO₂/MnO₂ nanocomposites, and the absorbance is increased with the increasing of SnO₂/MnO₂ added to PVA. The optical conductivity also is increased with the increasing of incident photon energy. These results open a good opportunity for applications in different devices such as energy storage systems and optoelectronics devices.

У цьому дослідженні різні концентрації діоксиду Мангану (MnO₂) та діоксиду Стануму (SnO₂) комбінували з полівініловим спиртом (PVA) для утворення плівок PVA/MnO₂/SnO₂. Оптичні зображення продемонстрували структуру поверхні та морфологічні характеристики одержаних плівок. ІЧ-спектроскопія на основі Фур'є-перетвору (FTIR) для наноконкомпозитів PVA/SnO₂/MnO₂ показала чіткі широкі піки біля 3264 та 3242 см⁻¹, зумовлені групами –ОН, і біля 2020 см⁻¹, зумовлені валентними коливаннями. Оптичні характеристики плівок PVA/MnO₂/SnO₂ були зареєстровані за допомогою спектроскопії УФ-видимого діяпазону. Ширина забороненої зони зменшилася з 3,73 еВ до 2,95 еВ для наноконкомпозитів PVA/SnO₂/MnO₂, а вбирання збільшувалося зі збільшенням вмісту

частинок $\text{SnO}_2/\text{MnO}_2$, що додавалися до PVA. Оптична провідність також збільшувалася зі збільшенням енергії падних фотонів. Одержані результати відкривають гарну можливість для застосувань у різних пристроях, таких як системи накопичення енергії й оптоелектронні прилади.

Key words: nanocomposites, structural and optical properties, optical devices.

Ключові слова: наноккомпозити, структурні й оптичні властивості, оптичні прилади.

(Received 12 March, 2024)

1. INTRODUCTION

The contribution of nanoadditives into polymeric material has the ability to create composite polymeric material with specialized applications [1, 2]. These composites have found use in a various technological applications, such as supercapacitors and optoelectronics [3, 4]. Composite materials with special optical and electrical features are applied as substances for various devices [5, 6]. As a result of gathering polymers' machinability, endurance, and other features, composite films have very important practical applications [7, 8].

Metal oxides have implicit uses in optoelectronic devices beside the electrical efficiency [9]. Because of its storage capability, MnO_2 has deserved the attention of nanostructured-materials' researchers [10, 11]. Various industries have taken an interest in utilizing MnO_2 in sensors, battery, and optoelectronics applications [12, 13]. PVA is a polymer that features a carbon chain and hydroxyl group. The PVA polymer has outstanding characteristics such as humidity, water absorption, and being easily produced, that has motivated further studies with this substance [14, 15]. The introduction of MnO_2 and SnO_2 improves the structural and chemical modifications in the composite features [16]. Dispersed nanoscale MnO_2 and SnO_2 are significantly having great effectiveness than at microscale of the same materials [17, 18]. More susceptibility to deterioration with dispersal homogeneity is also provided with MnO_2 and SnO_2 [19, 20]. The developing of electrical pathways throughout composite materials and electron transition through electrical pathways are the most important features of the conductivity processing, which are maximized [21, 22]. PVA can be exploited as an excellent-bonded material with the filler to form the polymer composites [23, 24].

The aim of this work is to improve the optical and structural behaviour of $\text{PVA}/\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ for application of these films in differ-

ent devices, *e.g.*, as energy-storage ones.

2. METHODOLOGY

The MnO₂ and SnO₂ powder (purity of 99.95% and average size of 25–40 nm) was produce from Nanografi Nano Technology Company (Darmstadt, Germany). The PVA powder (with molecular weight of 29.000–69.000 g/mole and by 87.90% hydrolysed) was given by Sigma–Aldrich Company (Darmstadt, Germany).

The solution casting method was chosen for making polymer films due to that it involves a simple preparation, inexpensive, allows for the very precise management of composite composition, and produces highly uniform nanocomposite films. Firstly, 1.0 g of PVA was dissolved in 35 mL of deionized water with magnetic stirring for 35 minutes; after that, different amounts of MnO₂ and SnO₂ (1, 2, and 3 wt.%) were added to PVA. The PVA/MnO₂/SnO₂ solution was then poured into a glass Petri dish and allowed to air dry at room temperature for 72 hrs.

The chemical changes were studied with FTIR (Shimadzu FTIR, Tracer 100, Kyoto, Japan) at the wavenumbers of 410–3900 cm⁻¹. In order to determine the morphology and geometric shape of the films and the distribution of nanoparticles in the polymer, optical image had been used.

The absorption spectrum has been recorded at room temperature in the wavelength range 200–800 nm by using the double-beam spectrophotometer (Shimadzu UV–1800 Å). A computer program was employed to obtain the optical constants for PVA/SnO₂/MnO₂ films: absorbance, absorption coefficient, refractive index, and energy gap.

The following relation was used to get the absorption coefficient (α) [25, 26]: $\alpha = 2.303A/d$, where d is the sample thickness.

Optical energy gap $E_g^{opt.}$ was computed using formula [27, 28] $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g^{opt.})^r$, where B is a constant, $h\nu$ indicates the photon energy, $E_g^{opt.}$ is the optical energy gap; $r = 3$ corresponds to the forbidden indirect transition and $r = 2$ corresponds to the allowed indirect transition.

Refractive index (n) was computed using formula [29]

$$n = \sqrt{4R - \frac{k^2}{(R-1)^2}} - \frac{R+1}{R-1},$$

where R is a reflection, $k = \alpha\lambda/(4\pi)$ is an extinction coefficient, λ is a wavelength.

Optical conductivity ($\sigma_{opt.}$) was determined [30] as $\sigma_{opt.} = \alpha nc/(4\pi)$, where c is velocity of light.

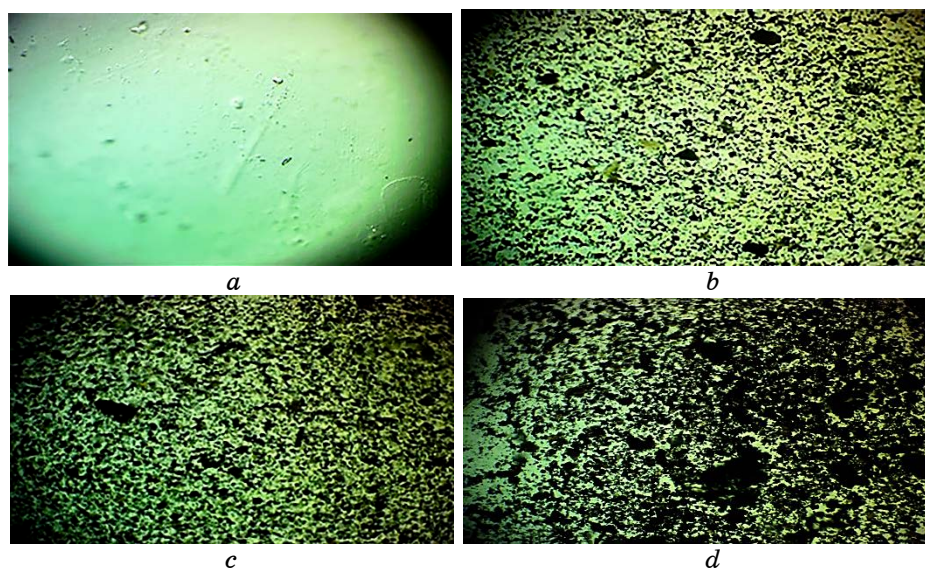


Fig. 1. Optical image of the film surface: (a) pure PVA; (b) PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂); (c) PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂); (d) PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Optical Image Analysis

Optical microscopy images of PVA, PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂), PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂), and PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂) are shown in Fig. 1, *a–d*. The morphologies of the pure PVA film are illustrated in Fig. 1, *a*, which shows that its surface is so smooth and homogeneous [31]. As seen in Figs. 1, *b–d*, the optical microscopy images of PVA/MnO₂/SnO₂ upon incorporation of MnO₂/SnO₂ indicate the production of obvious spots with the creation of clear tiny aggregates, indicating the development of MnO₂/SnO₂ in the PVA matrix. Discrepancy in surface morphologies detected upon introduction of MnO₂ can be attributed to the effective dispersing of MnO₂ within the PVA [32].

3.2. FTIR Analysis

To study the physicochemical reactions and bonds between PVA and SnO₂/MnO₂, FTIR has been used. For this purpose, Figs. 2, *a–d* illustrate transmission spectrum *versus* the change in wave number; here, there are many peaks related to the different intensities and measurements related to the polymer and additives and their inter-

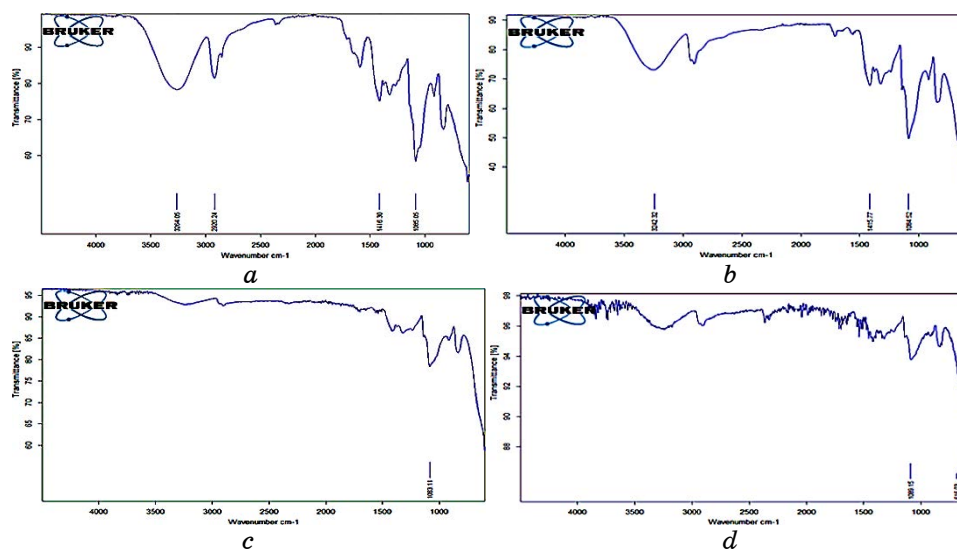


Fig. 2. Spectrum of FTIR for: (a) pure PVA; (b) PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂); (c) PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂); (d) PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂).

actions [33]. The FTIR for PVA and the PVA/(SnO₂/MnO₂) composite are given in Figs. 2, *a–d*. The broad peaks at 3264 cm^{−1} and 3242 cm^{−1} are related to –OH groups, and peak at 2020 cm^{−1} is due to stretching vibrations [34].

Another peaks at 1415 cm^{−1}, 1416 cm^{−1}, 1065 cm^{−1}, 1083 cm^{−1}, 1084 cm^{−1}, and 1089 cm^{−1} are referred to vibrations of –OH and C=O, respectively. The bands of 616 cm^{−1} and 606 cm^{−1} are referred to CH₂ stretches. Due to the interaction between MnO₂, SnO₂ with PVA, these peaks were seen in all spectra with a slightly shift [35].

3.3. UV–Vis Spectrum Analysis

The absorbances of PVA before and after modification with SnO₂/MnO₂ were plotted as a function of wavelengths as obvious in Fig. 3; it has been noticed that the absorbance is increasing with the increasing of the SnO₂/MnO₂ ratio, and there is clearly absorption band at 340 nm, which is generally broadened and overlap so that the nanoparticles absorb light through these specific wavelengths [36, 37].

The variation of absorption coefficient α of PVA before and after hybridization with SnO₂/MnO₂ is shown in Fig. 4. The values of absorption coefficient α for all samples were found to be greater than 10⁴ cm^{−1} in the near visible region; this means that they have direct optical energy gap, as illustrated in Fig. 5. It has been noticed that

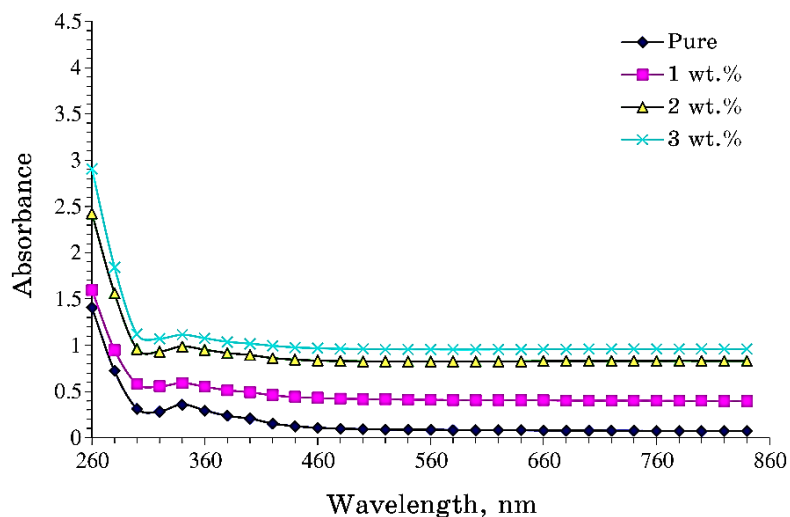


Fig. 3. Absorption as a function of wavelengths for pure PVA, PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂), PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂), PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂).

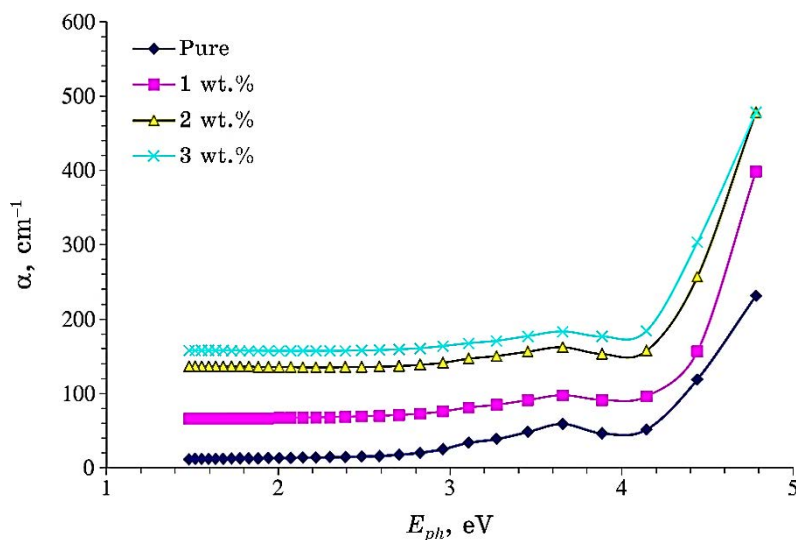


Fig. 4. Absorption coefficient as a function of photon energy for pure PVA, PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂), PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂), PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂).

the value of absorption coefficient α are increasing with the increase of SnO₂/MnO₂ nanoparticles [38].

Figure 5 shows the result of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ to estimate the band gap of PVA and PVA/(MnO₂/SnO₂); it has been noticed that, when

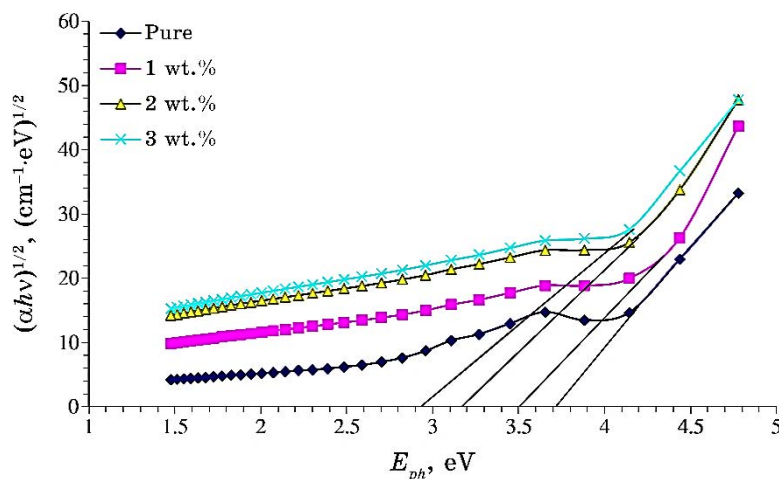


Fig. 5. Direct energy gap as a function of photon energy for pure PVA, PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂), PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂), PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂).

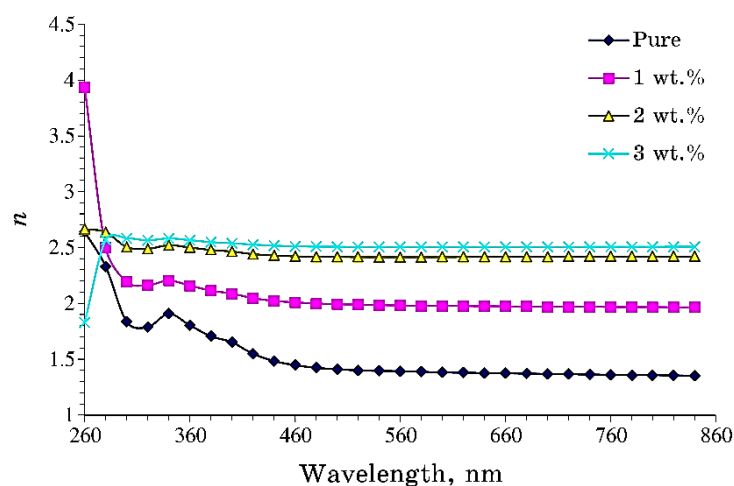


Fig. 6. Refractive index as a function of wavelengths for pure PVA, PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂), PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂), PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂).

PVA is combined with MnO₂/SnO₂ amounts, the band gap decreases from 3.73 eV for PVA to 3.62 eV, 3.19 eV, and 2.95 eV for PVA/1% wt./(MnO₂/SnO₂), PVA/2% wt./(MnO₂/SnO₂), and PVA/3% wt./(MnO₂/SnO₂), respectively. The adding of MnO₂/SnO₂ nanoparticles to PVA causes flaws and link breakage, which contributes to the observed decrease in E_g [39].

Figure 6 shows refractive index for PVA before and after combi-

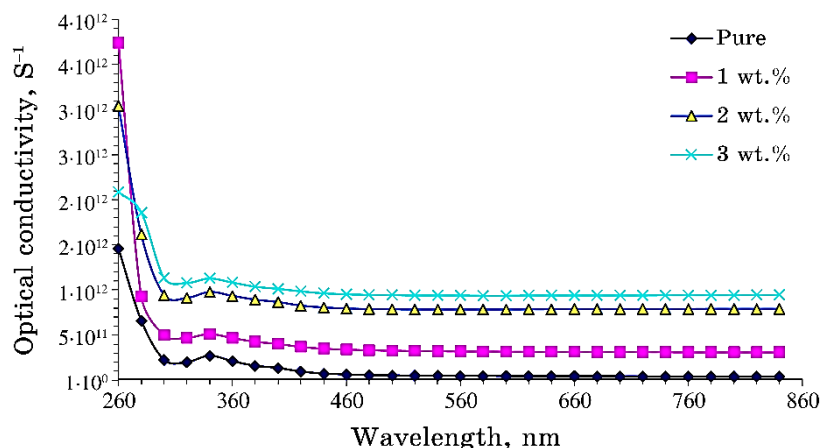


Fig. 7. Optical conductivity as a function of wavelengths for pure PVA, PVA/(1% MnO₂/1% SnO₂), PVA/(2% MnO₂/2% SnO₂), PVA/(3% MnO₂/3% SnO₂).

nation with SnO₂/MnO₂ nanoparticles. In this figure, it has been noticed that the refractive-index values for PVA are increased with increasing of the ratio of SnO₂/MnO₂ nanoparticles. Because of its low transmittance, the UV region has high refractive-index values, while the visible range has little ones.

The measured values of optical conductivity for PVA before and after modification with SnO₂/MnO₂ are illustrated in Fig. 7, where the optical conductivity depends on the energy of the incident photons; it will be increased with the increase of photon energy because electrons can passage the valence band-to the local levels-to the conduction band more easily thanks to these new levels in this band gap. The band gap closes as a consequence and conductivity rises [42, 43].

4. CONCLUSION

FTIR results show that PVA/MnO₂/SnO₂-nanocomposite films were successfully prepared in the present work. The results show that no chemical interaction between PVA and nanoparticles. Meanwhile, the absorbance, absorption coefficient, refractive index, optical conductivity, and optical band gap of PVA and PVA/MnO₂/SnO₂ are determined.

The addition of MnO₂/SnO₂ causes clear defects that leads to made a shift in the band gap. The results revealed that combination of MnO₂/SnO₂ with PVA leads to enhancement of the optical characteristics that could lead to the usage of flexible PVA/MnO₂/SnO₂ nanocomposite in a wide spectrum of potential devices.

REFERENCES

1. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Materials*, **5**, No. 1: 33 (2007); <https://doi.org/10.1080/15394450701405291>
2. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**: Article No. 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
3. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Nan. Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010).
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
7. S. Ganesan, P. Ramasundari, A. Elangovan, G. Arivazhagan, and R. Vijayalakshmi, *Int. J. Sci. Res. Phys. Appl. Sci.*, **5**, No. 6: 5 (2017); <https://doi.org/10.26438/ijrpsas/v5i6.58>
8. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274/>
9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
10. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**, No. 12: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
12. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
14. Nawras Karim Al-Sharifi and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
15. Majeed Ali Habeeb and Waleed Shaker Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); doi:10.30534/ijeter/2019/06792019
16. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
17. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham Algidsawi, Hind Ahmed, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
18. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
19. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
20. Alaa Abass Mohammed and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
21. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102

- (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
22. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
 23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
 24. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham Algidsawi, Hind Ahmed, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
 25. Araa Hassan Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
 26. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
 27. C. Uma Devi, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, *Materials Letters*, **56**, No. 3: 167 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00434-2)
 28. Majeed Ali Habeeb and Ahmed Hashim Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>
 29. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
 30. Rehab Shather Abdul Hamza and Majeed Ali Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
 31. Alaa J. Kadham Algidsawi, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Majeed Ali Habeeb, and Hussein Hakim Abed, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 2: 353 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.353-360>
 32. Majeed Ali Habeeb and Waleed Hadi Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 334 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04639-6>
 33. H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, and Siddaramaiah, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188>
 34. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
 35. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/matricsci.2023015
 36. J. Selvi, S. S. Mahalakshmi, and V. Parthasarathy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **27**: 1918 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0662-1>
 37. Nawras Karim Al-Sharifi and Majeed Ali Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40
 38. 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>
 39. Nhiem Tran, Aparna Mir, Dhriti Mallik, Arvind Sinha, Suprabha Nayar, and Thomas J Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010); <https://doi.org/10.2147/IJN.S9220>
 40. Zainab Sabry Jaber, Majeed Ali Habeeb, and Waleed Hadi Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25

41. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); [doi:10.11591/ijeei.v6i1.511](https://doi.org/10.11591/ijeei.v6i1.511)
42. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-15)
43. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014); <https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i12.6675>

PACS numbers: 42.70.Qs, 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.40.Tv, 82.35.Np

Fabrication of PVA–PEG–Ag Nanocomposites and Improved Optical Properties for Optical Fields

Shaimaa Mazhar Mahdi, Majeed Ali Habeeb, and Zainab A. Abbas

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

This work aims to improve the optical properties of photonic nanodevices based on nanostructures of silver (Ag), polyethylene glycol (PEG) and polyvinyl alcohol (PVA). By solution casting with varying concentrations of Ag nanoparticles (0, 2, 4, and 6 wt.%), PVA–PEG–Ag nanocomposites are fabricated. The optical properties of PVA–PEG–Ag nanocomposites are studied experimentally. The results show that the absorbance and absorption coefficient of the PVA–PEG mixture are increased, while both the permeability and energy gap (permissible and forbidden) are decreased with increasing concentration of Ag nanoparticles. The study results indicate that the inclusion of Ag nanoparticles into the PVA–PEG mixture results in improved optical properties, making PVA–PEG–Ag nanocomposites as viable materials for a variety of photonic-nanodevice applications.

Цю роботу спрямовано на поліпшення оптичних властивостей фотонних нанопристроїв на основі наноструктур (НС) срібла (Ag), поліетиленгліколю (ПЕГ) і полівінілового спирту (ПВС). Шляхом лиття з розчину з різною концентрацією наночастинок (НЧ) срібла 0, 2, 4 та 6 мас.% було одержано нанокомпозити (НК) ПВС–ПЕГ–Ag. Оптичні властивості НК ПВС–ПЕГ–Ag було досліджено експериментально. Результати показали, що вбирання та коефіцієнт вбирання суміші ПВС–ПЕГ збільшуються, тоді як проникність та енергетична щільність (допустима та заборонена) зменшуються зі збільшенням концентрації НЧ срібла. Результати дослідження показують, що включення НЧ срібла до суміші ПВС–ПЕГ приводить до поліпшення оптичних властивостей, що робить НЧ ПВС–ПЕГ–Ag життєздатними матеріалами для різноманітних застосувань фотонних нанопристроїв.

Key words: nanostructures, Ag nanoparticles, optical properties.

Ключові слова: наноструктури, наночастинки срібла, оптичні властивості.

(Received 14 February, 2024)

1. INTRODUCTION

Polymer matrix composites are utilised in a wide range of industries as sustainable materials since they have a wide range of chemical structures, features, applications, and potential reusability among other advantages in construction and economy. This materials' group saw a major increase in attention related to the growing need for very lightweight and expensive behaviour issues. Combining nanomaterials with standard polymer medium as reinforcements exhibits a wide range of extra typical characteristics related to small size, unique form, and large surface area [1, 2].

PVA was used in earlier times as a simple polymer with certain qualities such as high chemical stability, environmental stability, biodegradability, optical properties, and electric properties. The presence of both crystalline and amorphous sections, which results in the effects of crystal–amorphous interface to raise physical characteristics, is the main property of PVA [3, 4]. PVA has high mechanical and thermal properties and is soluble in water. Polyvinyl alcohol finds extensive application in fields such as electronics, construction, medicine, and other sectors [5, 6].

PEG is one of the most important polymers due to its demonstrated favourable performances and attributes, such as being affordable, non-toxic, and commercial [7, 8]. Silver (Ag) nanoparticles (NPs) find applications in several fields, including integrated circuits, biocaptures, medical imaging, medication delivery, hyperthermic therapy, chemical and electrochemical sensors, and biomarker applications. Increased attention is given to nanocomposites (NCs) made of polymers with embedded nanostructures because of their optical, electrical, mechanical, chemical, and electrical properties, which make them useful for enhancing industrial and biomedical applications [9–12].

2. MATERIALS AND METHODS

By mixing PVA–PEG with different concentrations of Ag nanoparticles 0%, 2%, 4%, and 6%, PVA–PEG–Ag NCs were generated. Using casting technique, PVA–PEG polymer was added to the samples, and until homogeneous solutions were obtained, the mixtures were stirred continuously for 40 min at 70°C. After pouring into several Petri dishes, the solutions were allowed to form films by drying at room temperature. The material was divided into 1 cm-pieces for analysis. The optical properties of PVA–PEG–Ag nano-

composites were examined by means of the UV/1800/Shimadzu spectrophotometer for their optical characteristics in the 220–820 nm spectrum measured.

To compute absorbance, the following formula is used [13, 14]:

$$A = I_A/I_0. \quad (1)$$

The intensity of light incident on the medium is denoted by I_0 , while the intensity of light absorbed by the medium is represented by I_A . To compute transmittance (T) [15, 16], the following formula is used too:

$$A = \log(1/T). \quad (2)$$

The absorption coefficient (α) is calculated by the formula

$$\alpha = 2.303A/t \quad (3)$$

(t denotes the sample thickness) [17, 18].

The energy gap is calculated based on the equation [19, 20]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r. \quad (4)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.3. The Optical Characteristics for PVA-PEG-Ag NCs

In Figure 1, various concentrations of Ag nanoparticles and their

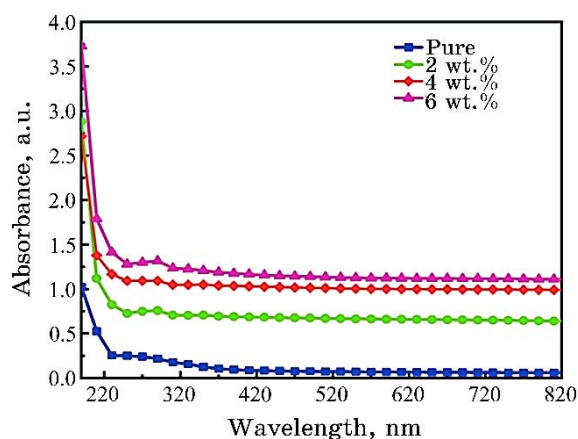


Fig. 1. Absorbance *vs.* wavelength for PVA-PEG-Ag NCs.

optical absorption spectra are shown in PVA-PEG loaded. It is evident that, when Ag concentration rises, more nanoparticles inside the polymer matrix are present that increases the films' absorption. Because of the semi-crystalline structure of PVA-PEG, each sample has two absorption borders, which slightly move towards longer wavelengths [21, 22].

Perhaps related to this, it is the fluctuating size of Ag nanoparticles in the polymer matrix: from 220 to 320 nm, the absorption border is associated with the transition between π and π^* , whereas from 320 to 420 nm, the transition is associated with the $n-\pi^*$ border [23–27]. In strengthened contact, the 'entering' and 'implanted' photons are visible through the high absorption spectrum of the polymer-matrix nanoparticles. All polymer films have a maximum transmission spectrum (about 85%) in the visible and near-infrared regions, as well as high wavelengths. These regions appear to be mostly constant. The reason is the incident-photons' low energy [28–32]. Electrons to change from a lower state to a higher state absorb enough energy included in incoming photons. As a result, absorption increases and transmission decreases [33, 34].

Figure 2 illustrates the correlation between the PVA-PEG-Ag NCs' spectrum and the transmittance spectrum. In light of the growing concentration of the Ag NPs, which is correlated with an increase in the number of charge carriers, we may assume that transmittance declines and absorbance increases [35–37]. The transmittance in this instance rises as the wavelength increases, while the absorption falls [38].

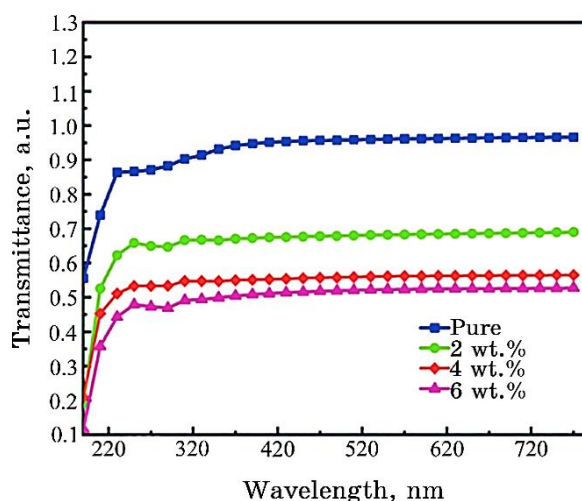


Fig. 2. Changes in transmittance for PVA-PEG-Ag NCs depending on wavelength.

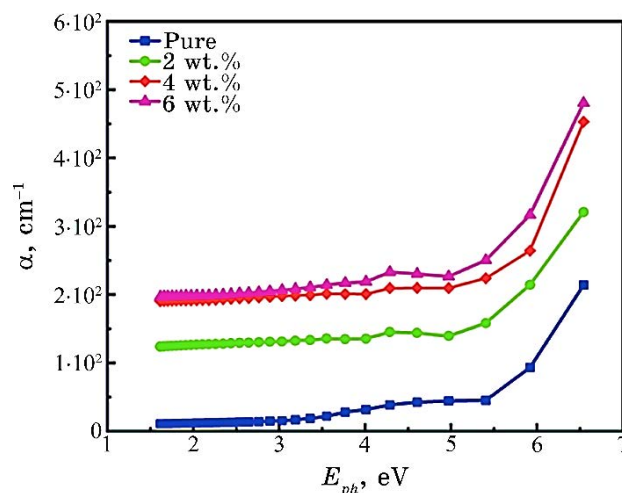


Fig. 3. Absorption coefficient variation with photon energy for the PVA-PEG-Ag NCs.

Figure 3 demonstrates how the concentration of Ag nanoparticles grows with the absorption coefficient of the PVA-PEG-Ag nanocomposite, and it was linked to an increase in the quantity of charge carriers, which raises the rate of absorption. This happens due to its wavelength-dependent rise [39–40].

Figures 4 and 5 demonstrate the absorbance edge $(\alpha h\nu)^{1/r}$ for PVA-PEG-Ag NCs varying with incoming photon energy. Thus, in

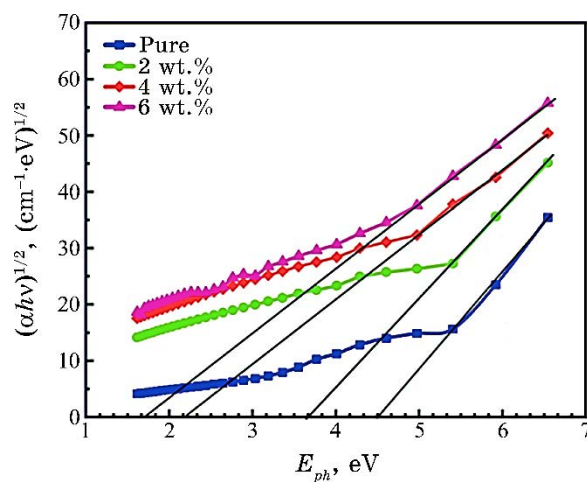


Fig. 4. Variation in $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for PVA-PEG-Ag NCs in relation to photon energy.

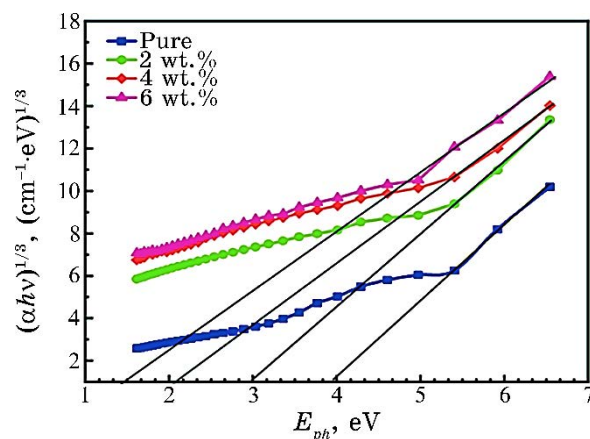


Fig. 5. Variation in $(\alpha h\nu)^{1/3}$ for PVA-PEG-Ag NCs in relation to photon energy.

TABLE. Energy gap estimated for PVA-PEG-Ag NCs in the permitted and prohibited indirect transitions.

Con. of Ag NPs, wt. %	Indirect energy gap (allowed), eV	Indirect energy gap (forbidden), eV
0	4.66	4
2	3.8	3
4	2.2	2.1
6	1.8	1.6

Figure 4, to depict an indirect energy gap transition, a straight line can be drawn from the curve apex at $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ (allowed) to the X-axis. This can be used to make the adjustment. Table illustrates how the indirect energy-gap values for PVA-PEG-Ag NCs are constrained lower, when Ag NPs' concentration increases. This suggests that there is a significant gap in some locations, when it comes to restricted energy [41, 42]. The effect of the absorbance edge $(\alpha h\nu)^{1/3}$ in PVA-PEG-Ag nanostructures on photon energy is shown in Fig. 5, and table illustrates how the concentration of Ag NPs reduces the indirect energy gap (prevent) for PVA-PEG-Ag NCs. So, this property accelerates electron transport between adjacent levels and the formation of new ones [43–44].

4. CONCLUSIONS

Using the casting process, PVA-PEG-Ag NCs films were formed.

PVA-PEG-Ag NCs absorb more effectively, when the concentration of Ag NPs is increased. The UV region manifests an increase in the absorption of PVA-PEG-Ag NCs with increasing NPs' concentration, but the energy gap of the positive PVA-PEG-Ag NCs decreases from 4.66 eV to 1.8 eV (for allowed) and from 4 eV to 1.6 eV (for forbidden). As the weight percentage of Ag nanoparticles increases to 6%, the absorption coefficient α increases. The optical properties indicate potential uses of PVA-PEG-Ag nanocomposites in a variety of fields, including photonics and electronics.

REFERENCES

1. S. Ganesan, P. Ramasundari, A. Elangovan, G. Arivazhagan, and R. Vijayalakshmi, *Int. J. Sci. Res. Phys. Appl. Sci.*, **5**, No. 6: 5 (2017); <https://doi.org/10.26438/ijsrpas/v5i6.58>
2. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: Article No. 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
3. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Mater.*, **5**, No. 1: 33 (2007); <https://doi.org/10.1080/15394450701405291>
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14847.1900](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900)
7. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Nan. Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010).
8. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274/>
9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14646.1887)
10. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**, No. 12: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.13333.1832](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832)
12. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14849.1901](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901)
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); [doi:10.15330/pcss.23.4.785-792](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
14. Nawras Karim Al-Sharifi and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
15. Majeed Ali Habeeb and Waleed Shaker Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); [doi:10.30534/ijeter/2019/06792019](https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06792019)
16. J. Selvi, S. S. Mahalakshmi, and V. Parthasarathy, *J. Inorg. Organomet.*

- Polym. Mater.*, **27**: 1918 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0662-1>
17. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham Algidsawi, Hind Ahmed, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
18. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.12439.1774](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774)
19. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.109.113](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.109.113)
20. Alaa Abass Mohammed and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
21. Majeed Ali Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.102.108](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.102.108)
22. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
24. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham Algidsawi, Hind Ahmed, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
25. Araa Hassan Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, Iss. 1: 012063 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012063)
26. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.10197.1669](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669)
27. C. Uma Devi, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, *Materials Letters*, **56**, Iss. 3: 167 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00434-2)
28. Majeed Ali Habeeb and Ahmed Hashim Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 9: Article No. 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>
29. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
30. R. S. Abdul Hamza and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
31. Alaa J. Kadham Algidsawi, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Majeed Ali Habeeb, and Hussein Hakim Abed, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 2: 353 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.353-360>
32. M. A. Habeeb and W. H. Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 4: 334 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04639-6>
33. H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, and Siddaramaiah, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188>
34. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
35. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); [doi:10.3934/matricsci.2023015](https://doi.org/10.3934/matricsci.2023015)
36. Ossama E. Gouda, Sohair F. Mahmoud, Ahmed A. El-Gendy, and Ahmed S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014); <https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i12.6675>

37. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023), [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-15)
38. 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>
39. Nhiem Tran, Aparna Mir, Dhriti Mallik, Arvind Sinha, Suprabha Nayar, and Thomas J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010); <https://doi.org/10.2147/IJN.S9220>
40. Zainab Sabry Jaber, Majeed Ali Habeeb, and Waleed Hadi Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-25)
41. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); [doi:10.11591/ijeei.v6i1.511](https://doi.org/10.11591/ijeei.v6i1.511)
42. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-40)
43. Madalina Elena Grigore, Elena Ramona Biscu, Alina Maria Holban, Monica Cartelle Gestal, and Alexandru Mihai Grumezescu, *Pharmaceuticals*, **9**, No. 4: 75 (2016); <https://doi.org/10.3390/ph9040075>
44. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>

PACS numbers: 72.40.+w, 73.50.Pz, 81.05.Fb, 84.60.Jt, 88.40.fc, 88.40.hj, 88.40.jr

Органічні сонячні фотоелементи: прогрес, виклики, перспективи

Х. Б. Іванюк, О. О. Климкевич

*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна*

Сучасний світ стикається зі зростаючим попитом на енергію та нагальною потребою у пом'якшенні наслідків зміни клімату, що вимагає переходу до чистих і сталих джерел енергії. Сонячна енергія, зокрема фотоелектричні технології, є багатообіцяючим рішенням. Органічні сонячні фотоелементи (ОСФЕ) пропонують унікальні переваги, такі як легка вага, гнучкість, напівпрозорість, низька вартість виробництва та швидкий час окупності енергії. Незважаючи на початкову низьку ефективність, останні досягнення привели до лабораторної ефективності у понад 20%. Сучасні наукові групи зосереджують свою увагу на поліпшенні основних параметрів за рахунок синтезу нових сполук, конструкторської та технологічної модернізації архітектури. В огляді надається всебічна аналіза поточного стану ОСФЕ, що охоплює останні досягнення в матеріалознавстві, еволюцію архітектур пристроїв, вирішення проблем стабільності та прогрес у виробництві та масштабованості. Цей огляд детально розглядає різні матеріали, що використовуються в ОСФЕ, зокрема еволюцію полімерних донорів і появу донорів малих молекул, а також повністю полімерних сонячних фотоелементів. Також обговорюються різні архітектури пристроїв — від простих одношарових і двошарових структур до більш складних тандемних ОСФЕ, а також важливість функціональних шарів. Кожна архітектура розглядається з точки зору її переваг, обмежень і впливу на продуктивність пристрою. Крім того, в огляді надаються перспективи майбутнього розвитку ОСФЕ, зосереджені на подальшій розробці похідних фуллерену, вдосконаленні тандемних архітектур, прогресі в донорних полімерах та інтерфейсних шарах, масштабованих технологіях виготовлення та інтеграції з іншими фотоелектричними технологіями, такими як перовськітні сонячні фотоелементи.

The modern world faces a growing demand for energy and an urgent need to mitigate the consequences of climate change, necessitating a transition to clean and sustainable energy sources. Solar energy, particularly, photovoltaic technologies, is a promising solution. Organic solar cells (OSCs) offer unique advantages, such as lightweight design, flexibility, semi-

transparency, low production costs, and rapid energy-payback time. Despite initially low efficiencies, recent advancements have achieved laboratory efficiencies exceeding 20%. Current research groups are focusing on improving key parameters through the synthesis of new compounds, as well as design and technological upgrades to device architectures. This review provides a comprehensive analysis of the current state of OSCs, covering recent advances in materials science, the evolution of device architectures, solutions to stability challenges, and progress in manufacturing and scalability. The review thoroughly examines various materials used in OSCs, including the evolution of polymer donors, the emergence of small-molecule donors, and fully polymeric solar cells. It also discusses different device architectures, from simple single-layer and bilayer structures to more complex tandem OSCs, as well as the importance of functional layers. Each architecture is evaluated in terms of its advantages, limitations, and impact on device performance. Furthermore, the review outlines prospects for the future development of OSCs, focusing on the further development of fullerene derivatives, advancements in tandem architectures, progress in donor polymers and interfacial layers, scalable manufacturing technologies, and integration with other photovoltaic technologies, such as perovskite solar cells.

Ключові слова: органічні сонячні фотоелементи, фуллерен, донор, акцептор, гетероперехід, екситон.

Key words: organic solar cells, fullerene, donor, acceptor, heterojunction, exciton.

(Отримано 5 червня 2025 р.; після доопрацювання — 8 червня 2025 р.)

1. ВСТУП

Сучасний світ стикається з подвійним викликом: постійно зростаючим споживанням енергії та нагальною потребою пом'якшити негативні наслідки зміни клімату. Прогнозується, що населення світу значно зросте, що призведе до зростання попиту на енергію приблизно на 80% до 2050 року [1]. Ця зростаюча потреба в енергії для підтримки основних людських потреб і стимулювання промислової діяльності для соціально-економічного розвитку вимагає відмови від традиційних джерел енергії [1]. Залежність від викопного палива, яке наразі становить приблизно 80% світового енергопостачання [2], є основним чинником викидів парникових газів — основної рушійної сили глобального потепління та зміни клімату [1]. Науковий консенсус, відображений у звітах Організації Об'єднаних Націй, підкреслює нагальну потребу скоротити глобальні викиди майже вдвічі до 2030 року та досягти нульових викидів до 2050 року, щоб уникнути найкатастрофічніших наслідків швидкозмінного клімату [3]. Це вимагає фундаментальної трансформації способів виробництва та використання енергії з акцентом

на переході до чистих, сталих і надійних альтернативних джерел енергії [4, 5].

Серед відновлюваних джерел сонячна енергія виглядає особливо багатообіцяючою завдяки своїй великій доступності, стійкості та мінімальному впливу на навколишнє середовище. Сонячне випромінювання має потенціал для ефективного задоволення глобальних потреб в електроенергії, одночасно зменшуючи забруднення навколишнього середовища [6].

Фотоелектрична (ФЕ) технологія пропонує прямий метод використання великої кількості сонячної енергії шляхом перетворення сонячного світла на електрику за допомогою процесу, відомого як фотоелектричний ефект. Це явище спостерігається у певних матеріалах, коли за вбирання фотона сонячного світла відбувається збудження електронів, що приводить до утворення різниці електричних потенціалів. Органічні сонячні фотоелементи (ОСФЕ) як окрема категорія в рамках ФЕ-технології працюють за цим самим фундаментальним принципом [7]. Подібно до традиційних неорганічних сонячних елементів, таких як ті, що базуються на монокристалічному та полікристалічному кремнії, ОСФЕ використовують взаємодію світла з напівпровідниковим матеріалом для генерації електричної енергії. Нещодавні досягнення в галузі матеріалів для ОСФЕ постійно підвищують їхні масштабованість, економічну та загальну ефективність [6].

ОСФЕ мають низку переваг, що роблять їх привабливими для широкого спектру застосувань. Їхня властива легка вага та гнучкість уможливають інтеграцію у різноманітні основи та пристрої, розширюючи їхню придатність за межі традиційних жорстких сонячних панелей [1]. Крім того, потенціал для низьковитратного виробництва великої площі з використанням методів нанесення з розчинів, таких як рулонний друк, пропонує шлях до масового виробництва та пониження витрат [1]. Напівпрозорість і функціональний дизайн ОСФЕ також відкривають можливості для інтегрованих у будівлі фотоелектричних систем та інших застосувань, де візуальна привабливість має вирішальне значення [2]. Більше того, ОСФЕ зазвичай демонструють менший час окупності енергії та пропонують екологічні переваги завдяки використанню менш токсичних і більш поширених матеріалів порівняно з традиційним виробництвом сонячних елементів [7].

Незважаючи на ці переваги, широке впровадження ОСФЕ залишається залежним від подолання кількох критичних проблем. ОСФЕ все ще не є конкурентоспроможними на ринку в порівнянні з неорганічними сонячними елементами, такими як кремнієві елементи, ефективність яких може перевищувати 25% [8, 9].

Стабільність також залишається критичною перешкодою, оскільки ОСФЕ дуже схильні до деградації під впливом чинників на-

вколишнього середовища, таких як волога, кисень та ультрафіолетове (УФ) випромінювання, що значно скорочує термін служби пристроїв [10, 11]. Нестабільність інтерфейсу, особливо на межах між активним шаром, електродами та проміжними шарами, ще більше посилює деградацію [12].

Продуктивність ОСФЕ, особливо тих, що мають архітектуру об'ємного гетеропереходу (ВНГ), значною мірою залежить від нанорозмірної морфології активного шару, яка має збалансувати ефективну дисоціацію екситонів і перенесення заряду. Досягнення та підтримка оптимального фазового розділення та чистоти домен є складним завданням, особливо в повністю полімерних і тандемних системах, де морфологічна нестабільність може призвести до пониження ефективності з часом [13–16]. Неефективне перенесення заряду та високі швидкості рекомбінації, особливо невідновлюваної рекомбінації, є постійними проблемами із ОСФЕ. Коротка довжина дифузії екситонів ($\approx 10\text{--}20$ нм) і властивості блокування дірок деяких матеріалів посилюють ці проблеми, зменшуючи коефіцієнт заповнення (FF) й ефективність перетворення енергії (PCE) [17, 18]. Втрати напруги через невідповідність рівнів енергії або неоптимальні інтерфейси ще більше обмежують продуктивність пристрою [19].

2. МАТЕРІАЛИ В ОСФЕ

Процес фотоперетворювання в електричний струм в ОСФЕ складається з п'ятих етапів: вбирання падного світла, яке генерує екситони (електронно-діркові пари); дифузія цих екситонів до межі поділу між донором електронів та акцептором електронів; розділення екситонів на цій межі поділу на вільні носії заряду; і, нарешті, перенесення цих зарядів до відповідних електрод, що приводить до виникнення електричного струму. Ефективність кожного з цих процесів тісно пов'язана з властивостями використовуваних органічних матеріалів [8].

Активний шар ОСФЕ, який зазвичай складається із суміші напівпровідникових донорних і акцепторних матеріалів, є основним компонентом, що визначає загальні характеристики продуктивності, включаючи PCE й експлуатаційну стабільність [20]. Сумісність і власні оптоелектронні властивості цих матеріалів активного шару мають першорядне значення для ефективної генерації та збору заряду.

2.1. Акцепторні матеріали в ОСФЕ

Похідні фуллерену. У 1990-х роках було проведено новаторські

дослідження, в результаті яких метиловий ефір фенол-С61 масляної кислоти (PCBM) став високоефективним акцептором електронів у сонячних органічних фотоелементах з об'ємним гетеропереходом (ВНІ), що привело до значного підвищення ефективності перетворення енергії [21, 22]. Згодом був розроблений PC71BM — похідний фуллерену на основі C₇₀, який отримав широке розповсюдження, ставши популярним вибором завдяки своїм поліпшеним характеристикам вбирання у видимій області сонячного спектру [23]. Нижча симетрія та більш протяжний π-зв'язок у C₇₀ сприяють енергетичним переходам, які заборонені в більш симетричній і стабільнішій молекулі C₆₀ [24]. Ранні дослідження продемонстрували успіх змішування полімерних донорів, таких як МЕН-PPV та РЗНТ, з PCBM, що також привело до значного підвищення ефективності [25]. Фактично суміш РЗНТ:PCBM стала найбільш ретельно вивченим полімерним матеріалом у галузі ОСФЕ впродовж приблизно двох десятиліть [23]. Це стійке домінування пояснювалося вигідними властивостями похідних фуллерену, включаючи високу рухливість їхніх електронів та загальну сумісність з широким спектром донорних матеріалів [25].

Незважаючи на їхнє історичне значення та початковий успіх, похідні фуллерену, включаючи PC61BM і PC71BM, демонструють притаманні їм обмеження, зокрема їхнє відносно слабе вбирання світла у видимому та близькому інфрачервоному (NIR) діапазонах сонячного спектру, особливо за межами діапазону 500–600 нм [26]. Це обмежене вбирання зменшує кількість сонячного світла, яке може бути ефективно перетворене на електричну енергію [27].

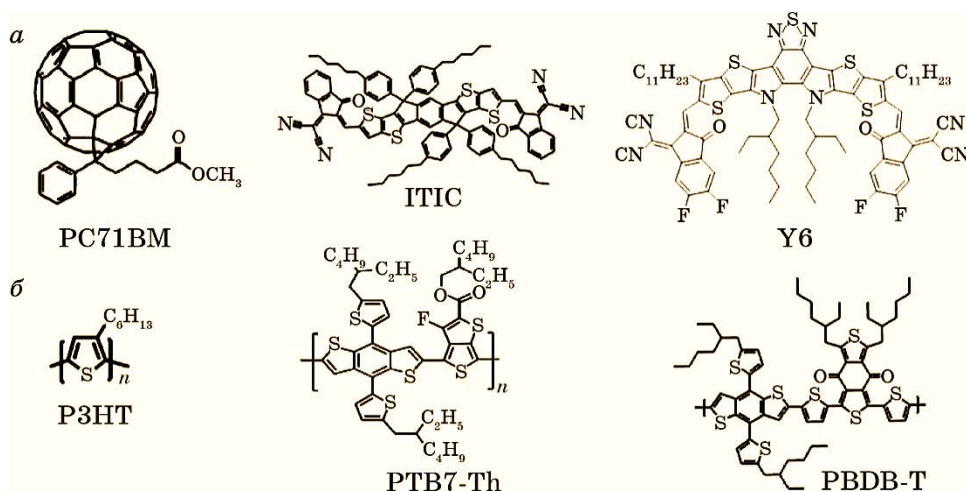


Рис. 1. Еволюція матеріалів в ОСФЕ: акцепторні молекули (а), донорні молекули (б).¹

Високосиметрична структура молекули C_{60} відповідає за заборонені оптичні переходи у видимому діяпазоні, і хоча додавання бічних ланцюгів у РСВМ справді вносить деяке вбирання в цій області (400–700 нм), воно залишається значно слабшим порівняно з сильним вбиранням, що спостерігається в ультрафіолетовому (УФ) діяпазоні [28]. На відміну від цього, РС71ВМ, заснований на менш симетричній молекулі C_{70} , демонструє дещо ширший профіль вбирання у видимому спектрі, що дає змогу збільшити збір фотонів [24]. Однак, навіть з РС71ВМ, основний механізм генерації фотоструму в ОСФЕ на основі фуллерену часто значною мірою залежить від збудження донорного матеріалу, оскільки внесок акцептора у вбирання світла у ключових видимому та близькому інфрачервоному діяпазонах залишається обмеженим [29].

Окрім вузьких спектрів вбирання, акцептори фуллеренів мають кілька інших недоліків. Одним із істотних недоліків є обмежена можливість налаштування їхніх електронних енергетичних рівнів, зокрема енергій найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та найнижчої вільної молекулярної орбіталі (НЗМО) [29]. Це ускладнює оптимізацію напруги холостого ходу V_{oc} ОСФЕ у поєднанні з різними донорними полімерами, оскільки V_{oc} безпосередньо пов'язаний з вирівнюванням енергетичних рівнів між донором і акцептором [27]. Крім того, фуллерени демонструють схильність до агрегації та кристалізації в активному шарі, що може призвести до морфологічної нестабільності та подальшої деградації пристрою з часом [26]. Ця агрегація може порушити оптимальну нанорозмірну морфологію, необхідну для ефективної дисоціації екситонів [27]. Хоча термічний відпал є поширеним методом, що використовується для поліпшення морфології матеріалу сумішей донорів і фуллеренів, іноді він може призводити до росту небажаних кластерів РСВМ на поверхні плівки [23]. Синтез фуллеренів та їхніх похідних, особливо гомологів вищих фуллеренів, може бути складною та дорогою, що потенційно суперечить меті низьковитратного виробництва ОСФЕ [23]. Крім того, фуллерени схильні до фотохімічної деградації та нестабільності за певних умов навколишнього середовища, що може вплинути на довгострокову надійність пристроїв ОСФЕ [29]. Зрештою, акцептори фуллерену зазвичай демонструють погані властивості блокування дірок, що може сприяти збільшенню рекомбінації зарядів усередині пристрою, тим самим знижуючи загальну ефективність [30].

Нефуллеренові акцептори (НФА). Поява нефуллеренових акцепторів (НФА) є прямою відповіддю на обмеження, властиві похідним фуллерену, причому основними цілями є досягнення вищої ефективності перетворення енергії та підвищеної стабільності пристрою [20, 31]. Порівняно з фуллеренами, НФА пропонують

кілька ключових переваг. Перш за все, вони демонструють ширше та сильніше вбирання у видимому та близькому інфрачервоному діпазонах сонячного спектру, що уможливорює ефективніше збирати сонячне світло [29, 32]. Крім того, НФА пропонують більшу гнучкість у молекулярному дизайні, що дає змогу точно налаштовувати їхні електронні енергетичні рівні (ВЗМО та НЗМО) для досягнення кращої відповідності з різними донорними полімерами й оптимізувати напругу холостого ходу (V_{oc}) [29]. Можливість змінювати енергетичні рівні сприяє мінімізації втрат енергії під час перенесення електронів і максимізації внутрішньої напруги всередині пристрою [27]. У деяких випадках НФА також демонструють потенціал для поліпшеної стабільності, як фотохімічної, так і термічної, порівняно з їхніми фуллереновими аналогами [17, 30], причому деякі дослідження повідомляють про значне збільшення тривалості життя за певних стресових умов навколишнього середовища [33]. Синтеза деяких НФА може бути простішою та менш витратною, ніж синтеза фуллеренів, що дає перевагу з точки зору масштабованості виробництва [30]. Більше того, деякі НФА демонструють ефективніші властивості перенесення заряду та ліпшу сумісність із ширшого спектру донорними полімерами [27].

Акцептор на основі індаценодітієнотіофену (IDTT) серії ITIC виділяється як один з перших дуже успішних нефуллеренових акцепторів. Розроблений у 2015 році ITIC продемонстрував продуктивність, що перевищувала можливості пристроїв на основі фуллерену [31, 34]. Хімічна структура ITIC характеризується багатим на електрони індаценодітієнотіофеновим ядром, оточеним електронно-акцепторними кінцевими групами інданону, що приводить до широкого спектру вбирання, який охоплює видиму та близьку інфрачервону області сонячного спектру [31]. Ця специфічна молекулярна архітектура полегшує внутрішньомолекулярне перенесення заряду, що сприяє його ефективній роботі [31]. Початковий РСЕ перетворення енергії, досягнутий за допомогою ITIC, становив 6,8%, а подальші структурні модифікування та розробка різних похідних, таких як ITIC-M, ITIC-2F та ITIC-Th, привели до подальшого поліпшення продуктивності пристроїв, причому для деяких похідних повідомлялося про РСЕ, що перевищує 12% [35]. Примітно, що ITIC також демонструє хорошу термостабільність, причому пристрої не демонструють значного погіршення продуктивності після впливу температури у 100°C впродовж 250 годин [36].

Серія нефуллеренових акцепторів Y6 (також відомих як ВТР-4F або ВТР-еС9), що характеризуються своїми конденсованими кільцевими структурами, являє собою ще один значний прорив у цій галузі, що приводить до рекордно високої ефективності пе-

ретворення енергії в ОСФЕ, яка наближається до й навіть перевищує 19% [31]. Молекулярна структура Y6 має конфігурацію акцептор–донор–акцептор (A–DAD–A), що включає електронодефіцитне ядро бензотіадіазолу та сильні електронно-акцепторні кінцеві групи. Така конструкція забезпечує широкий спектр оптичного вбирання, який поширюється далеко в близьку інфрачервону область, сягаючи 1100 нм [37]. Y6 та його похідні пов'язані з високою рухливістю носіїв заряду та низькими втратами енергії під час процесу фотоелектричного перетворення [37, 38]. Для одноперехідних бінарних ОСФЕ, що використовують специфічні похідні Y6, показник ефективності сягнув 18,85% [39].

2.2. Донорні матеріали в органічних сонячних елементах

Полімерні донори. Еволюція полімерних донорів: P3HT, PTB7, D18, PBDB-T, полі(3-гексилтіофен) (P3HT) має історичне значення як один з найбільш широко досліджених полімерних донорів на ранніх стадіях дослідження органічних сонячних фотоелементів [25]. Упродовж приблизно двох десятиліть суміш P3HT:PCBM була найбільш вивченою полімерною комбінацією в цій галузі [23]. P3HT пропонував такі переваги, як можливість нанесення з розчину та відносно хороша рухливість дірок. Однак він також мав обмеження, включаючи відносно широку заборонену зону та вузький діапазон вбирання [25].

Розробка PTB7 та його фторованого аналога PTB7-Th (або PBDDTTT-EFT) у 2010-х стала значним кроком уперед, що дозволив ОСФЕ подолати бар'єр у 7–8% PCE, а потім — і 10% [25]. PTB7 демонстрував ширший спектр вбирання порівняно з P3HT, завдяки його донорно-акцепторній структурі [29, 40].

Зовсім недавно з'явилися передові полімерні донори, такі як D18 і PBDB-T, яких успішно поєднують з нефуллереновими акцепторами для досягнення високих PCE [9, 41]. Зокрема, PBDB-T активно використовується в поєднанні з високопродуктивними НФА ITIC й Y6 [31]. Їхня конструкція часто включає стратегії push–pull і розширений π -зв'язок для оптимізації збору світла та рухливості заряду [29].

Донори малих молекул. Використання донорів малих молекул (SMD) являється альтернативою полімерним донорам в ОСФЕ [25]. SMD пропонують кілька потенційних переваг, включаючи високу рухливість заряду, термічну стабільність і чітко визначені молекулярні структури, що полегшують очищення та потенційно приводять до ліпшої відтворюваності від партії до партії порівняно з їхніми полімерними аналогами [25]. Різноманітні похідні IDT-Br, IDT-T, IDT-2T та подібні структури, що містять індаценодитіофен, продемонстрували чудову сумісність з НФА. Впрова-

дження цих матеріалів сприяло розвитку різних категорій ОСФЕ, що наносяться з розчину [25, 42, 43]. Включення висококристалічних донорів малих молекул у потрібні органічні системи сонячних фотоелементів виявилось ефективною стратегією для поліпшення перенесення заряду всередині пристрою [31, 41].

Повністю полімерні сонячні елементи. Повністю полімерні сонячні елементи представляють собою унікальний клас ОСФЕ, де як донор електронів, так і акцептор електронів є спряженими полімерами [25]. Можливість переробки полімерів з рулону на рулон (Roll-to-Roll) є особливо привабливою для промислового виробництва [20], а можливість створення пристроїв з підвищеною механічною гнучкістю робить їх особливо придатними для застосувань, де гнучкість є ключовою вимогою, як-от у технологіях гнучких дисплеїв [43]. Однак розробка високопродуктивних повністю полімерних сонячних фотоелементів також створює певні труднощі. Однією з істотних перешкод є досягнення збалансованого перенесення заряду в активному шарі, а також контроль морфології суміші для забезпечення ефективної дисоціації екситонів і збору заряду [25]. Незважаючи на ці труднощі, нещодавній прогрес у цій галузі привів до нових розробок повністю полімерних сонячних фотоелементів, які демонструють високу продуктивність, а ефективність перетворення енергії тепер стає порівняною з ефективністю, досягнутою для традиційних ОСФЕ на основі полімер-фуллерену та полімерів з малими молекулами [25], а пошарове оброблення стало перспективним підходом до вирішення морфологічних проблем [17].

3. СТРУКТУРИ Й АРХІТЕКТУРИ ПРИСТРОЇВ ОРГАНІЧНИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Критичним чинником, що впливає на продуктивність і стабільність ОСФЕ, є архітектура пристрою. Спосіб структурування різних шарів сонячного фотоелемента та матеріали, що використовуються у кожному шарі, істотно впливають на ефективність вбирання світла, генерації екситонів, розділення зарядів, перенесення зарядів і, зрештою, на загальну ефективність перетворення енергії та термін служби пристрою [44]. Спочатку основною привабливістю ОСФЕ була їхня спроможність низьких виробничих витрат і механічної гнучкості — якостей, які контрастували з усталеними та більш ефективними кремнієвими сонячними елементами [45]. Ранні дослідження, ймовірно, надавали пріоритет новизні органічних матеріалів і простоті оброблення їх, а ефективність була другорядним чинником порівняно з неорганічними технологіями, які вже добре себе зарекомендували. Однак з розвитком цієї галузі, акцент змістився на підвищення продуктивності, що мало зроби-

ти ОСФЕ справді життєздатною альтернативою для ширшого кола застосувань. Розвиток архітектур ОСФЕ від базових одношарових пристроїв до більш складних багатошарових структур безпосередньо відображає постійні зусилля щодо подолання властивих обмежень у фундаментальних процесах, що регулюють перетворення сонячної енергії в органічних матеріалах [44]. Кожен новий архітектурний проєкт був розроблений і впроваджений для вирішення конкретних проблем, виявлених у попередніх поколіннях, наприклад таких, як неефективна дисоціація екситонів у одношарових комірках й обмежена площа міжфазної поверхні у двошарових структурах.

3.1. Одношарові органічні сонячні фотоелементи

Найдавнішою й концептуально найпростішою конструкцією ОСФЕ є одношаровий сонячний елемент, що складається з однієї плівки органічного напівпровідникового матеріалу, який може функціонувати як донор електронів, так і акцептор електронів, або проявляти амбіполярні транспортні властивості, розміщений між двома електродами з різними роботами виходу [45]. Типовий одношаровий пристрій містить прозору електроду, часто виготовлену з оксиду Індію–Стануму (ІТО), та металеву електроду з нижчою роботою виходу, зокрема алюмінієву, магнієву чи то кальційову [45]. У деяких випадках сам органічний матеріал розроблено так, щоб містити як донорні, так і акцепторні фрагменти в одній молекулі, що забезпечує можливість дисоціації екситонів і перенесення заряду в межах одного матеріалу [45].

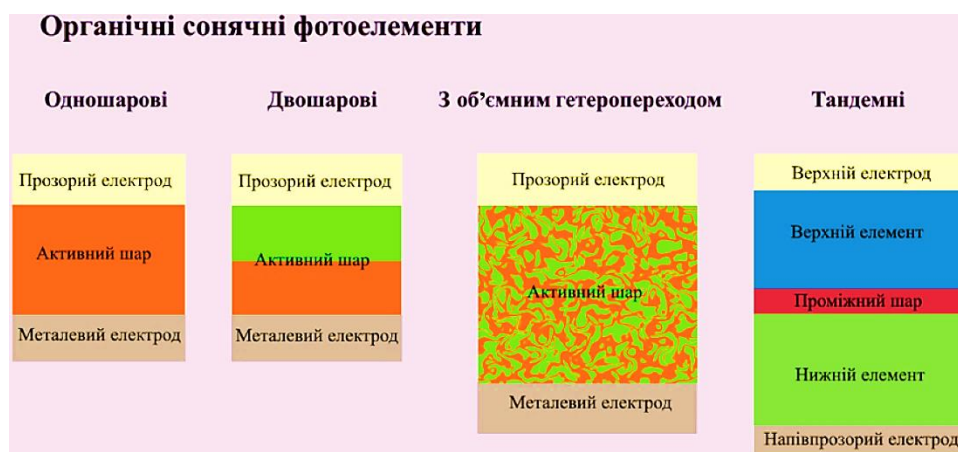


Рис. 2. Еволюція структур органічних сонячних фотоелементів.²

Незважаючи на свою структурну простоту, одношарові ОСФЕ мають значні обмеження, які призводять до дуже низької ефективності перетворення енергії. Однією з основних проблем є неефективність дисоціації екситонів. Електричне поле, що генерується поперек органічного шару, часто занадто слабе, щоб подолати сильну Кулонову енергію зв'язку екситонів, що приводить до високої ймовірності електрон-діркової рекомбінації до того, як може відбутися розділення зарядів [46]. Крім того, коротка довжина дифузії екситонів у більшості органічних матеріалів означає, що екситони, які генеруються далеко від меж електрод, навряд чи досягнуть області, де вони можуть бути ефективно розщеплені [46]. Крім того, використання одного органічного матеріалу часто призводить до відносно вузького спектру вбирання, що обмежує кількість сонячного світла, яке може «зібрати» сонячний елемент [46]. Початковий РСЕ перетворення енергії, досягнутий за допомогою одношарових ОСФЕ, був надзвичайно низьким — порядку 0,01% [44]. З часом досягнення в матеріалознавстві, включаючи розробку нових «double-cable» полімерів і блок-кополімерів, олігомерів і молекул з адаптованою донорно-акцепторною архітектурою, привели до деяких поліпшень. Однак упродовж багатьох років максимальна ефективність залишалася в діапазоні 1,0–1,5%, а нещодавній прогрес підвищив її до 4,0–5,0% для однокомпонентних ОСФЕ (SMOSC) [47]. Примітно, що у 2025 році одношаровий, повністю органічний сонячний фотоелемент досяг рекордної ефективності у 8,7% завдяки використанню високопровідних органічних електрод і спеціалізованого методу ламінування електрод з вуглецевих нанотрубок, що демонструє, що навіть простіші архітектури можуть досягти солідної продуктивності завдяки цілеспрямованим інноваціям [48].

3.2. Двошарові органічні сонячні фотоеlementи

Щоб усунути деякі обмеження одношарових ОСФЕ, дослідники розробили двошарові ОСФЕ. Ця архітектура складається з двох окремих органічних шарів: один діє як донор електронів, а інший як акцептор їх [46]. У типовому двошаровому пристрої світло вбирається в одному або в обох органічних шарах, що приводить до утворення екситонів. Ці екситони дифундують у шарі, де вони утворилися, доки не досягнуть межі поділу між шарами. На цьому гетеропереході відбувається розділення зарядів через різницю енергетичних рівнів двох матеріалів. Зокрема, електрони переносяться з донорного шару до акцепторного шару, а дірки залишаються в донорному шарі. Ці розділені носії заряду потім мігрують через відповідні шари до відповідних електрод, де вони збираються для генерації електричного струму [46].

Двошарові ОСФЕ зазвичай демонструють вищу ефективність перетворення потужності порівняно з їхніми одношаровими аналогами, оскільки гетероперехідний інтерфейс забезпечує ефективніше місце для дисоціації екситонів [49]. Зсув енергетичних рівнів на межі поділу між донорним і акцепторним матеріалами забезпечує рушійну силу для розділення зв'язаних електронно-діркових пар, що є ефективнішим, ніж дисоціація, яка досягається слабким електричним полем у одношарових пристроях. Однак двошарові ОСФЕ все ще стикаються з кількома обмеженнями, які понижують їхню загальну продуктивність. Одним із істотних обмежень є площа межі поділу між двома органічними шарами. Дисоціація екситонів відбувається переважно на цій межі поділу, і якщо екситони генеруються далеко від неї, вони можуть рекомбінувати, перш ніж зможуть дифундувати до гетеропереходу через коротку довжину дифузії екситонів у органічних матеріалах [44]. Це обмеження означає, що ефективність лімітовано кількістю екситонів, які можуть досягти межі поділу впродовж свого відносно короткого часу життя. Крім того, для вибирання достатньої кількості падних фотонів може знадобитися збільшити товщину органічних шарів. Однак збільшення товщини може перешкоджати транспорту екситонів до межі поділу донор-акцептор, а також транспорту розділених носіїв заряду до електродів, що призводить до збільшення втрат на рекомбінацію [50]. Інтерфейс між органічними шарами також може представляти енергетичний бар'єр, який екситони мають подолати для дисоціації, що може ще більше обмежувати ефективність розділення зарядів [50]. Хоча попередні двошарові пристрої досягали ефективності близько 1% [49], нещодавні дослідження «псевдодвошарових» ОСФЕ, які містять полімерні ізолятори та використовують ефект зв'язку хвильової функції електронів ізолятор-донор, продемонстрували сертифіковану ефективність до 19,18% [51]. Це вказує на те, що вдосконалена інженерія інтерфейсу та включення додаткових матеріалів можуть значно поліпшити продуктивність ОСФЕ на основі двошарових структур, поліпшуючи рухливість електронів і властивості міжфазного електронного транспорту, що виходить за рамки простих морфологічних ефектів. Крім того, дослідження механізмів передачі енергії, опосередкованих поляритонами, у двошарових конфігураціях показало потенціал для ефективності до 10,1%, що пропонує альтернативні шляхи для поліпшення розділення та збору зарядів у цих пристроях [52].

3.3. ОСФЕ з об'ємним гетеропереходом (ВНІ)

Архітектура органічних сонячних елементів з об'ємним гетеропереходом (ВНІ) стала передовою конструкцією в цій галузі завдя-

ки своїй здатності значно підвищувати ефективність перетворення енергії порівняно з попередніми одношаровими та двошаровими структурами [53]. Ключовою особливістю ВНІ ОСФЕ є активний шар, що складається з об'ємної суміші двох органічних напівпровідникових матеріалів: донора електронів й акцептора електронів [45]. Таке нанорозмірне змішування донорних і акцепторних матеріалів створює дуже велику площу міжфазної поверхні по всій основній частині активного шару [44]. Зазвичай донорним матеріалом є кон'югований полімер або невелика органічна молекула, тоді як акцептором часто є похідна фуллерену або, все частіше, нефуллереновий акцептор (НФА) [54].

У ВНІ ОСФЕ фотони вбираються або донорним, або акцепторним матеріалом, що приводить до генерації екситонів [8]. Завдяки розгалуженій мережі донорно-акцепторних інтерфейсів в активному шарі більшість генерованих екситонів можуть ефективно дифундувати до сусіднього інтерфейсу (зазвичай в межах довжини дифузії екситонів, яка в багатьох органічних матеріалах становить близько 5–10 нм) [51] та дисоціюють на вільні електрони й дірки [46]. Різниця в енергетичних рівнях найнижчих незайнятих молекулярних орбіталей (НЗМО) між донором та акцептором забезпечує необхідну рушійну силу для швидкого перенесення електрона від донора до акцептора на роздільчій межі [53]. Після розділення електрони транспортуються через об'ємну структуру акцепторного матеріалу до катоди, тоді як дірки транспортуються через об'ємну структуру донорного матеріалу до аноди [46]. Таке надшвидке розділення зарядів у ВНІ мінімізує ймовірність рекомбінації зарядів і забезпечує високу внутрішню квантову ефективність [49, 55].

Продуктивність ВНІ ОСФЕ чутлива до нанорозмірної морфології активного шару. Такі чинники, як розмір сполуки та чистота донорної й акцепторної фаз, а також кристалічність матеріалів, відіграють вирішальну роль у визначенні ефективності дисоціації екситонів і перенесення заряду [44]. На цю морфологію сильно впливають вибір матеріалів, розчинник, що використовується для оброблення, метод осадження (наприклад центрифугування), оброблення після осадження, таке як термічний відпал, та вагове співвідношення донорних і акцепторних матеріалів [44]. Досягнення оптимального балансу в морфології об'ємної структури має вирішальне значення; надмірне змішування може призвести до гасіння екситонів, тоді як надмірне розділення фаз може призвести до утворення високих бар'єрів, що перешкоджають перенесенню заряду [44]. Крім того, енергія зв'язку екситонів в органічних матеріалах є доволі істотною та вимагає включення акцепторних молекул для полегшення генерації вільних носіїв заряду [53].

3.4. Потрійні органічні сонячні фотоелементи

Щоб ще більше поліпшити продуктивність органічних сонячних елементів, виходячи за межі бінарних структур ВНІ, дослідники досліджували більш складні архітектури, включаючи потрійні органічні сонячні елементи. Ці пристрої передбачають додавання третього компонента до активного шару ОСФЕ ВНІ, який може бути або другим донорним матеріалом, або другим акцепторним матеріалом, або домішкою з малих молекул [56]. Основними причинами для використання потрійної суміші є поліпшення збору фотонів шляхом розширення спектру вбирання активного шару та/або поліпшення властивостей перенесення заряду всередині пристрою [56]. Потрійні ОСФЕ мають на меті поєднати переваги поліпшеного вбирання світла, подібного до того, що досягається у тандемних сонячних елементах, з відносно простим процесом виготовлення одноперехідних пристроїв ВНІ [56].

Кілька робочих механізмів сприяють поліпшеній продуктивності, що спостерігається у потрійних ОСФЕ. Одним з механізмів є передача енергії, коли третій компонент вбирає фотони в області сонячного спектру, де первинний донор й акцептор мають слабе вбирання. Ця увібрана енергія потім передається або донору, або акцептору, що приводить до збільшення генерації носіїв заряду [57]. Ця передача енергії часто відбувається через процес, який називається передачею енергії резонансу (FRET) [58]. Інший механізм включає каскад перенесення заряду, де третій компонент вводить проміжні енергетичні рівні, зокрема найвищу зайняту молекулярну орбіталь (ВЗМО) та найнижчу незайняту молекулярну орбіталь (НЗМО), які розташовані між рівнями первинного донора й акцептора. Це створює ступінчастий енергетичний каскад, який сприяє ефективнішій дисоціації екситонів і перенесенню носіїв заряду [58, 59]. У деяких потрійних системах третій компонент може утворювати молекулярний стоп з донорним або акцепторним матеріалом. Таке легування може змінювати енергетичні рівні матеріалу-господаря та потенційно поліпшувати перенесення заряду, створюючи більш сприятливий енергетичний ландшафт в активному шарі [57, 60]. Третій компонент також може діяти як модулятор морфології, впливаючи на фазовий поділ і поведінку кристалізації первинного донора й акцептора в суміші ВНІ. Це може привести до формування більш оптимізованої нанорозмірної морфології з ліпше визначеними шляхами перенесення заряду та зменшеною рекомбінацією [57, 61]. Високоєфективні потрійні ОСФЕ продемонстрували ефективність перетворення енергії, що перевищує 19%, завдяки різним стратегіям оптимізації, включаючи ретельний вибір третього компонента для оптимізації молекулярної орієнтації та тривимірного перенесення

заряду [62–65]. Теоретичні прогнози навіть припускають можливість досягнення 20%-ефективності за допомогою ретельно розроблених потрібних структур [65]. Потрібні системи зараз визнано одними з найліпших органічних сонячних елементів, доступних на даний момент [58].

3.5. Тандемні органічні сонячні фотоелементи

Щоб подолати обмеження ефективності, властиві одноперехідним ОСФЕ, навіть тим, що мають розвинений об'ємний гетероперехід або потрібну архітектуру, дослідники звернулися до тандемних органічних сонячних елементів. Для більш ефективного збору у ширшому діапазоні сонячного спектру та зменшення втрат енергії цей підхід передбачає розміщення двох або більше елементів з різними спектрами вбирання один на одному [56]. У типовому тандемному ОСФЕ верхній елемент розроблений з матеріалу з ширшою забороненою зоною, який вбирає фотони високої енергії (короткохвильова область спектру), водночас пропускаючи фотони нижчої енергії (довгохвильова область спектру) до нижнього елементу, який виготовлений з матеріалу з вузькою забороненою зоною [66]. Ця стратегія дає змогу повніше використовувати спектр сонячного випромінювання порівняно з одношаровими ОСФЕ, де значна частина сонячної енергії може втрачатися, оскільки фотони або не вбираються (якщо їхня енергія нижче ширини забороненої зони), або їхня надлишкова енергія перетворюється на тепло [66].

Тандемні органічні сонячні елементи можуть бути виготовлені у двох основних конфігураціях: двополюсній ($2T$) і чотириполюсній ($4T$). У двополюсних ($2T$) тандемних елементах субелементи монолітно інтегровано та з'єднано послідовно через інтерфейсний шар (ICL) [66]. Для оптимальної продуктивності густина струму, що генерується кожним елементом, має бути точно узгодженою, оскільки загальний струм, що протікає через пристрій, обмежений тим елементом, який виробляє найнижчий струм. Напруга холостого ходу (V_{oc}) тандемної гетероструктури $2T$ приблизно дорівнює сумі V_{oc} окремих елементів (за вирахуванням будь-яких втрат напруги, які можуть виникнути в ICL) [66]. Виготовлення тандемних гетероструктур $2T$ може бути складним, зокрема з'єднувальний шар, який має сприяти ефективній рекомбінації зарядів між окремими елементами, має бути прозорим, щоб світло могло ефективно досягати нижнього елемента [67]. Оптимізація товщини активного шару в кожному елементі також має вирішальне значення, особливо для досягнення узгодження струму в $2T$ -пристроях [68]. У чотириполюсних ($4T$) тандемних гетероструктурах окремі елементи працюють незалежно та механічно ро-

зташовані один на одному [67]. Кожен елемент має власний набір електрод, а їхні електричні виходи можна комбінувати ззовні. Така конфігурація не вимагає узгодження струмів між елементами, що потенційно спрощує створення прототипів і робить їх менш чутливими до точних комбінацій заборонених зон, вибраних для елементів [66]. ТанDEMні гетероструктури 4T мають втрати від паразитного вбирання та відбивання від додаткових напівпрозорих електрод, необхідних для верхнього елемента. Теоретична межа ефективності для одноперехідного неорганічного сонячного фотоелемента становить близько 33%, а для тандемного неорганічного фотоелемента вона може сягати приблизно 42% [67]. Тандемний сонячний фотоелемент, який поєднував перовськітні й органічні матеріали, досяг рекордної ефективності у 25,7% [69]. Інша тандемна гетероструктура, що використовує селенід Сурми та перовськітний матеріал, також перевищила 20%-ефективність [70]. Перовськітно-органічний тандемний сонячний фотоелемент CsPbI₂Br D18:Y6 досяг рекордного PCE у 20,18% [71]. Крім того, тандемний ОСФЕ на основі потрійного активного шару досяг сертифікованого PCE у 20,3% (зафіксовано 20,6%) завдяки застосуванню стратегії зменшення втрат напруги [59].

3.6. Функціональні шари

Функціональні шари, які розміщуються між активним шаром та електродами, є одними з ключових компонентів ОСФЕ [53]. Ці тонкі шари виконують кілька важливих функцій. Вони використовуються для регулювання роботи виходу електрод, забезпечуючи ліпше узгодження енергетичних рівнів з матеріалами активного шару (донором і акцептором), що сприяє ефективнішому «введенню та вилученню» носіїв заряду (електронів і дірок) [53]. Функціональні шари також відіграють важливу роль у поліпшенні селективності заряду, блокуючи потік небажаних носіїв заряду до відповідних електрод, тим самим зменшуючи втрати на рекомбінацію [72]. Крім того, вони можуть допомогти у формуванні омичних контактів на інтерфейсах, мінімізуючи контактний опір і забезпечуючи плавний потік струму [53]. У деяких випадках функціональні шари можуть навіть впливати на морфологію фотоактивного шару під час його осадження, що приводить до поліпшення характеристик пристрою [72]. Особливо ефективна стратегія передбачає включення дипольного проміжного шару, який може створити різкий зсув в електронній зонній структурі по всій поверхні поділу, що дає змогу точно налаштувати транспорт носіїв заряду [73].

Залежно від їхньої функції, функціональні шари загалом класифікуються на електронно-транспортні шари (ETL) і дірково-

транспортні шари (HTL).

ETL розташовано між акцепторним матеріалом активного шару та катодою. Їхня основна функція полягає в інжекції та транспортуванні електронів до катоди, водночас ефективно блокуючи транспортування дірок [72]. Звичайні матеріяли, що використовуються як ETL, включають оксиди металів *n*-типу, такі як оксид Цинку (ZnO), діоксид Титану (TiO₂) та діоксид Стануму (SnO₂) [53]. Ці оксиди є ефективними завдяки їхній відповідній роботі виходу, високій рухливості електронів, відповідній оптичній прозорості, термічній і хемічній стабільності, легкості технології осадження [53]. Органічні низькомолекулярні сполуки, такі як тетраціаноетилен (TCNE), також можуть бути використані для модифікування поверхні ETL на основі оксидів металів, пасивуючи поверхневі дефекти та поліпшуючи функціональний контакт, тим самим зменшуючи рекомбінацію зарядів [74]. Крім того, використання наноструктур оксидів металів, таких як наночастинки та нанострижні, може збільшити площу поверхні, доступну для переміщення заряду, що приводить до поліпшення транспорту електронів [75].

HTL розміщено між донорним матеріалом активного шару й анодою. Основна роль їх полягає в інжекції та транспортуванні дірок до аноди, запобігаючи транспорту електронів [72]. Використовуваним HTL-матеріалом, особливо для звичайних структур пристроїв, є полімер полі(3,4-етилендіокситіофен):полі(стиролсульфонова кислота) (PEDOT:PSS) [53], який забезпечує хорошу електропровідність, оптичну прозорість і може бути нанесений з розчину. Для інвертних структур пристроїв оксиди металів, такі як оксид Молибдену (MoO_x), оксид Вольфраму (WO_x), оксид Ванадію (VO_x) й оксид Ніклю (NiO_x), зазвичай використовуються як HTL завдяки їхній високій роботі виходу й ефективним можливостям блокування електронів [72]. Ці оксиди металів можна осаджувати за допомогою таких методів, як термічне осадження або нанесення з розчину. Органічні молекули, такі як 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетраціанохінодиметан (F4-TCNQ), можна використовувати для точного налаштування роботи виходу HTL для досягнення кращої інжекції дірок [76, 77].

Крім того, в дослідженнях ОСФЕ спостерігається тенденція до розробки функціональних шарів, які не тільки поліпшують збирання заряду, але й сприяють загальній стабільності пристрою [53]. Наприклад, деякі функціональні матеріяли також можуть виступати бар'єром проти проникнення вологи та кисню, забезпечуючи додатковий шар захисту для активних органічних шарів, які чутливі до руйнування навколишнім середовищем. Ця подвійна функціональність може привести до значного поліпшення як продуктивності, так і довгострокової надійності ОСФЕ.

4. ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШОГО РОЗВИТКУ ОСФЕ

Перспективи найближчого розвитку в галузі ОСЕ є багатообіцяючими. Їх зосереджено на вирішенні ключових викликів і перетворенні лабораторних досягнень на комерційні продукти.

НФА, такі як ITIC й Y6, революціонізували продуктивність ОСФЕ, вможлививши досягнення показника PCE, що наближається до 20% у сонячних фотоелементах з одним переходом [9, 12]. Ці матеріали пропонують широке вбирання, регульовані рівні енергії та поліпшену стабільність порівняно з фуллеренами. Наприклад, система D18:Y6 досягла PCE у 19,2% завдяки оптимізованій морфології та зменшеним втратам енергії [9]. Поточні дослідження зосереджено на молекулярній інженерії для подальшого поліпшення вбирання, рухливості заряду та фотохімічної стабільності, причому НФА зі структурою A- π -A є особливо перспективними [78].

Тандемні ОСФЕ, які об'єднують піделементи з комплементарними спектрами вбирання, досягли ефективності, що перевищує 20%, причому перовскітно-органічні тандеми сягають 25,7% [69, 71]. Наприклад, тандемна гетероструктура CsPbI₂Br:PM6:Y6 досягла PCE у 25,1% шляхом поєднання широкозонного перовскітного матеріалу з вузькозонним органічним шаром [79]. Потрійні ОСФЕ, що включають третій компонент, також продемонстрували ефективність, що наближається до 20% [79]. Ці архітектури є критично важливими для подолання обмежень пристроїв з одним переходом.

Досягнення в донорних полімерах, таких як D18 і PBDB-T, та інтерфейсних шарах, таких як ZnO та MoO₃, теж привели до поліпшення збирання заряду та стабільності пристроїв [72, 74]. Наприклад, оптимізація шарів для перенесення дірок (HTL), таких як NiO_x, і шарів для перенесення електронів (ETL), таких як ZnO, зменшила втрати на рекомбінацію та поліпшила термін служби пристроїв [72].

Технології виготовлення, такі як рулонне оброблення та струменевий друк, мають потенціал для економічно ефективного виробництва на великих площах [15]. Нещодавні дослідження продемонстрували можливість масштабування виробництва ОСФЕ зі збереженням високої ефективності, особливо для повністю полімерних систем, які пропонують надійну морфологію плівки [16]. Оптимізація цих методів для забезпечення стабільної продуктивності у великих масштабах є ключовим напрямом для комерціалізації в найближчій перспективі.

Поліпшення довгострокової стабільності ОСФЕ є важливим для практичного застосування. Досягнення в розробці матеріалів, таких як стабільні НФА, та розробка надійних методів інкапсу-

ляції є ключовими стратегіями для зменшення деградації [11]. Наприклад, дослідження повідомляли про ОСФЕ з екстрапольованим терміном служби, що перевищує кілька десятиліть, що досягнуто завдяки оптимізованим функціональним шарам і захисним покриттям [10].

Інтеграція ОСФЕ з іншими фотоелектричними технологіями, такими як перовськітні сонячні елементи, пропонує шлях до вищої ефективності та поліпшеної стабільності. Перовськітно-органічні тандеми, що поєднують широкозонні перовськітні матеріали, такі як CsPbI_2Br , з органічними шарами, такими як PM6:Y6 , продемонстрували РСЕ у понад 25% [70, 79]. Ці гібридні пристрої використовують сильні сторони обох класів матеріалів, що робить їх перспективним напрямом для майбутнього розвитку.

5. ВИСНОВОК

ОСФЕ пройшли значний шлях від самого початку до технології, що демонструє лабораторну ефективність у понад 20%. Цей прогрес зумовлено революційними досягненнями у матеріалознавстві, зокрема розробкою ефективних нефуллеренових акцепторів (НФА) та вдосконаленням полімерних донорів. Еволюція архітектур пристроїв від простих одношарових до складних об'ємних гетеропереходів (ВНІ), потрійних і тандемних конфігурацій, також відіграла вирішальну роль у максимізації «збору» світла й ефективності перетворення енергії. Притаманні ОСФЕ переваги, такі як легка вага, гнучкість, напівпрозорість і потенціал для низьковитратного великомасштабного виробництва за допомогою методів нанесення з розчинів, роблять їх надзвичайно привабливою альтернативою традиційним фотоелектричним технологіям.

Однак, незважаючи на ці вражаючі досягнення, ОСФЕ все ще стикаються з критичними викликами, що перешкоджають широкій комерціалізації їх. До них відносяться подальше підвищення ефективності для конкуренції з неорганічними аналогами, вирішення проблем довгострокової стабільності в реальних умовах експлуатації, точний контроль нанорозмірної морфології активного шару, розширення спектру вбирання та масштабування виробництва без шкоди для продуктивності. Подолання цих перешкод є ключовим для реалізації повного потенціалу ОСФЕ як життєздатного джерела відновлюваної енергії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. Attanayake, I. Wickramage, U. Samarasinghe, Y. Ranmini, S. Ehalapitiya,

- R. Jayathilaka, and S. Yapa, *PLoS ONE*, **19**, Iss. 6: e0299807 (2024); <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0299807>
2. ‘What is the sustainable energy transition and why is it key to tackling climate change?’, *UNDP Climate Promise* (n.d.) (2024); <https://climatepromise.undp.org/news-and-stories/what-sustainable-energy-transition-and-why-it-key-tackling-climate-change>
3. Martin, ‘Climate Change’, *United Nations Sustainable Development* (n.d.); <https://www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change/>
4. U. Nations, ‘Renewable Energy — Powering a Safer Future’, *United Nations* (n.d.); <https://www.un.org/en/climatechange/raising-ambition/renewable-energy>
5. ‘Net Zero by 2050’, *IEA* (n.d.) (2021); <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
6. Neeraj Pandey and Amit Shrivastava, *JoMSD*, **12**, Iss. 01: 1 (2025); <https://journals.stmjournals.com/jomsd/article=2025/view=197523/>
7. C. Bates, *Solar Reviews* (2024); <https://www.solarreviews.com/blog/organic-solar-cells>
8. Yang Li, Wei Huang, Dejiang Zhao, Lu Wang, Zhiqiang Jiao, Qingyu Huang, Peng Wang, Mengna Sun, and Guangcai Yuan, *Molecules*, **27**, No. 6: 1800 (2022); <https://doi.org/10.3390/molecules27061800>
9. Lei Zhu, Ming Zhang, Jinqiu Xu, Chao Li, Jun Yan, Guanqing Zhou, Wenkai Zhong, Tianyu Hao, Jiali Song, Xiaonan Xue, Zichun Zhou, Rui Zeng, Haiming Zhu, Chun-Chao Chen, Roderick C. I. MacKenzie, Yecheng Zou, Jenny Nelson, Yongming Zhang, Yanming Sun, and Feng Liu, *Nature Materials*, **21**, No. 6: 656 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01244-y>
10. Xiang Xu, Dongxu Li, Jun Yuan, Yonghua Zhou, and Yingping Zou, *Energy Chem.*, **3**, No. 1: 100046 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100046>
11. P. Ding, D. Yang, S. Yang, and Z. Ge, *Chemical Society Reviews*, **53**, No. 5: 2350 (2024); <https://doi.org/10.1039/D3CS00492A>
12. Jiehao Fu, Qianguang Yang, Peihao Huang, Sein Chung, Kilwon Cho, Zhipeng Kan, Heng Liu, Xinhui Lu, Yongwen Lang, Hanjian Lai, Feng He, Patrick W. K. Fong, Shirong Lu, Yang Yang, Zeyun Xiao, and Gang Li, *Nature Communications*, **15**, No. 1: 1830 (2024); <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46022-3>
13. Shiyan Zhu, *Highlights in Science, Engineering and Technology*, **125**: 155 (2025); <https://doi.org/10.54097/ak4vgb06>
14. Chen Yang, Qiao Wang, Yufa Hou, Yifan Yang, Wenfei Shen, and Jianguo Tang, *Energy & Fuels*, **39**, No. 18: 8706 (2025); <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00715>
15. Mitsunori Nagahara, Huynh Thi Cam Tu, and Keisuke Ohdaira, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **64**, No. 6: 06SP05 (2025); <https://doi.org/10.35848/1347-4065/add168>
16. Weitao Qi, Xiyue Yuan, Yuanqi Liu, Shutao Yang, Yunsha Chu, Fan Qian, Lingpeng Yan, Zhenguo Wang, Chunhui Duan, Qun Luo, and Chang-Qi Ma, *Science China Materials*, **68**, No. 5: 1435 (2025); <https://doi.org/10.1007/s40843-024-3156-6>
17. Ardan Armin, Wei Li, Oskar J. Sandberg, Zuo Xiao, Liming Ding, Jenny Nelson, Dieter Neher, Koen Vandewal, Safa Shoaee, Tao Wang, Harald Ade, Thomas Heumüller, Christoph Brabec, and Paul Meredith, *Advanced Energy Materials*, **11**, No. 15: 2003570 (2021); <https://doi.org/10.1002/aenm.202003570>
18. Nan Wei, Yawen Guo, Haoming Song, Yahui Liu, Hao Lu, and Zhishan Bo,

- ChemSusChem.*, **18**, No. 6: e202402169 (2025);
<https://doi.org/10.1002/cssc.202402169>
19. Kang An, Wenkai Zhong, Feng Peng, Wanyuan Deng, Ying Shang, Huilei Quan, Hong Qiu, Cheng Wang, Feng Liu, Hongbin Wu, Ning Li, Fei Huang, and Lei Ying, *Nature Communications*, **14**: 2688 (2023);
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-38306-x>
 20. Wen-Shuo Du, Gong Wang, Yun-Fei Li, and Yu Yu, *Frontiers in Physics*, **12**: 1378909 (2024); <https://doi.org/10.3389/fphy.2024.1378909>
 21. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, No. 5243: 1789 (1995); <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>
 22. Jan C. Hummelen, Brian W. Knight, F. LePeq, Fred Wudl, Jie Yao, and Charles L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **60**, No. 3: 532 (1995);
<https://doi.org/10.1021/jo00108a012>
 23. P. R. Berger and M. Kim, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **10**, No. 1: 013508 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5012992>
 24. Amit Kumar, Smrity Ratan, Deepak Kumar Jarwal, Ashwini Kumar Mishra, Chandan Kumar, Abhinav Pratap Singh, Bratindranath Mukherjee, and Satyabrata Jit, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 11: 115514 (2019);
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4708>
 25. Jicheng Yi, Guangye Zhang, Han Yu, and He Yan, *Nature Reviews Materials*, **9**, No. 1: 46 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00618-1>
 26. Ramasamy Ganesamoorthy, Govindasamy Sathiyar, and Pachagounder Sakthivel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **161**: 102 (2017);
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.11.024>
 27. Christian B. Nielsen, Sarah Holliday, Hung-Yang Chen, Samuel J. Cryer, and Iain McCulloch, *Accounts of Chemical Research*, **48**, No. 11: 2803 (2015);
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00199>
 28. Hemlata Bisht, Abhinav Pratap Singh, Satyabrata Jit, and Hirdyesh Mishra, *Journal of Luminescence*, **258**: 119808 (2023);
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119808>
 29. Andrew Wadsworth, Maximilian Moser, Adam Marks, Mark S. Little, Nicola Gasparini, Christoph J. Brabec, Derya Baran, and Iain McCulloch, *Chemical Society Reviews*, **48**, No. 6: 1596 (2019);
<https://doi.org/10.1039/C7CS00892A>
 30. *Fullerene vs Non-Fullerene Acceptors for OPVs (Ossila)*;
<https://www.ossila.com/pages/fullerene-vs-non-fullerene-acceptors>
 31. *Application of Non-Fullerene Acceptors in Organic Solar Cells (Ossila)*;
<https://www.ossila.com/pages/non-fullerene-acceptors-in-organic-solar-cells>
 32. Bei Wang, Yingying Fu, Chi Yan, Rui Zhang, Qingqing Yang, Yanchun Han, and Zhiyuan Xie, *Frontiers in Chemistry*, **6**: Article 198 (2018);
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00198>
 33. Emily M. Speller, Andrew J. Clarke, Nicholas Aristidou, Mark F. Wyatt, Laia Francas, George Fish, Hyojung Cha, Harrison Ka Hin Lee, Joel Luke, Andrew Wadsworth, Alex D. Evans, Iain McCulloch, Ji-Seon Kim, Saif A. Haque, James R. Durrant, Stoichko D. Dimitrov, Wing C. Tsoi, and Zhe Li, *ACS Energy Letters*, **4**, No. 4: 846 (2019);
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00109>
 34. Wei Liu, Xiang Xu, Jun Yuan, Mario Leclerc, Yingping Zou, and Yongfang Li, *ACS Energy Letters*, **6**, No. 2: 598 (2021);

- <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c02384>
35. *ITIC & Derivatives as OPV Acceptors (Ossila)*; <https://www.ossila.com/pages/itic-and-derivatives-as-opv-acceptors>
 36. *ITIC (Ossila)*; <https://www.ossila.com/products/itic>
 37. *Y6 in Solar Cells: Structure, Benefits, Alternatives and Donors (Ossila)*; <https://www.ossila.com/pages/what-are-y6-acceptors>
 38. *Y6, BTP-4F (Ossila)*; <https://www.ossila.com/products/y6>
 39. Congqi Li, Xiaobin Gu, Zhihao Chen, Xiao Han, Na Yu, Yanan Wei, Jinhua Gao, Hao Chen, Meng Zhang, Ao Wang, Jianqi Zhang, Zhixiang Wei, Qian Peng, Zheng Tang, Xiaotao Hao, Xin Zhang, and Hui Huang, *Journal of the American Chemical Society*, **144**, No. 32: 14731 (2022); <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05303>
 40. Feng Liu, Wei Zhao, John R. Tumbleston, Cheng Wang, Yu Gu, Dong Wang, Alejandro L. Briseno, Harald Ade, and Thomas P. Russell, *Advanced Energy Materials*, **4**, No. 5: 1301377 (2014); <https://doi.org/10.1002/aenm.201301377>
 41. Miao Zhang, Jian Wang, Qiaoshi An, Xiaoling Ma, Zhenghao Hu, Jianxiao Wang, and Fujun Zhang, *World Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **1**: Article 1002 (2018); <https://www.medtextpublications.com/open-access/development-history-of-ternary-organic-solar-cells-47.pdf>
 42. *What Are Non-Fullerene Acceptors? (Ossila)*; <https://www.ossila.com/pages/what-are-non-fullerene-acceptors>
 43. Haruto Maruhashi, Takeo Oku, Atsushi Suzuki, Tsuyoshi Akiyama, and Yasuhiro Yamasaki, *AIP Conf. Proc.*, **1649**: 89 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4913550>
 44. Peixi Wu, Yuwei Duan, Yinfeng Li, Xiaopeng Xu, Ruipeng Li, Liyang Yu, and Qiang Peng, *Advanced Materials*, **36**, No. 3: 2306990 (2024); <https://doi.org/10.1002/adma.202306990>
 45. Ebru Kondolot Solak and Erdal Irmak, *RSC Advances*, **13**, No. 18: 12244 (2023); <https://doi.org/10.1039/D3RA01454A>
 46. Yesh Desh, *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*, **11**, Iss. 06: 38 (2024); <https://www.aarf.asia/current/2024/Jul/zFkL1fEYjmFp0J2.pdf>
 47. Jean Roncali and Ion Grosu, *Advanced Science*, **6**, No. 1: 1801026 (2018); <https://doi.org/10.1002/advs.201801026>
 48. *Scientists Fabricate All-Organic Solar Cell with Record 8.7% Efficiency (PV Magazine International)*; <https://www.pv-magazine.com/2025/05/02/scientists-fabricate-all-organic-solar-cell-with-record-8-7-efficiency/>
 49. Fatima H. Malk, Alyaa Abdul Hasan Abdul Kareem, and E. H. Al-Tememe, *MINAR International Journal of Applied Sciences and Technology*, **4**, No. 4: 174 (2022); <https://doi.org/10.47832/2717-8234.13.16>
 50. J. Bellino, *Organic Solar Cells. Engineering LibreTexts* (Davis: University of California, Department of Chemical Engineering and Materials Science: 2016); [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Materials_\(Materials_Science\)/Materials_and_Devices/Organic_Solar_Cells](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Materials_(Materials_Science)/Materials_and_Devices/Organic_Solar_Cells)
 51. Kui Jiang, Jie Zhang, Zhengxing Peng, Francis Lin, Shengfan Wu, Zhen Li, Yuzhong Chen, He Yan, Harald Ade, Zonglong Zhu, and Alex K.-Y. Jen, *Nature Communications* **12**: Article No. 468 (2021);

- <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20791-z>
52. Suraj Manikandan, Dominik Bäuerle, Eswaran Jayaraman, Elisabet Romero, Morten Madsen, and Jens Wenzel Andreasen, *ChemRxiv*, **2**: version 1 (2024); <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-dmd6l>
 53. M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Progress in Polymer Science*, **38**, No. 12: 1929 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>
 54. *Organic Solar Cells: An Introduction to Organic Photovoltaics (Ossila)*; <https://www.ossila.com/pages/organic-photovoltaics-introduction>
 55. Yajuan Huang, Longlong Zhang, and Yuying Hao, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, No. 39: 22685 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1CP03686F>
 56. Qiaoshi An, Fujun Zhang, Jian Zhang, Weihua Tang, Zhenbo Deng, and Bin Hu, *Energy & Environmental Science*, **9**, No. 2: 281 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5EE02641E>
 57. *Introduction to Ternary Organic Solar Cells (Ossila)*; <https://www.ossila.com/pages/intro-to-ternary-organic-solar-cells>
 58. Marcella Günther, Negar Kazerouni, Dominic Blütte, Jose Dario Perea, Barry C. Thompson, and Tayebbeh Ameri, *Nature Reviews Materials*, **8**, No. 7: 456 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00545-1>
 59. Jianqiu Wang, Zhong Zheng, Pengqing Bi, Zhihao Chen, Yafei Wang, Xiaoyu Liu, Shaoqing Zhang, Xiaotao Hao, Maojie Zhang, Yongfang Li, and Jianhui Hou, *National Science Review*, **10**, No. 6: nwad085 (2023); <https://doi.org/10.1093/nsr/nwad085>
 60. Hongtao Wang, Zhuohan Zhang, Jiangsheng Yu, Po-Chen Lin, Chu-Chen Chueh, Xin Liu, Shun Guang, Shenya Qu, and Weihua Tang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, No. 19: 21633 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03484>
 61. Xiaoling Ma, Anping Zeng, Jinhua Gao, Zhenghao Hu, Chunyu Xu, Jae Hoon Son, Sang Young Jeong, Caixia Zhang, Mengyang Li, Kai Wang, He Yan, Zaifei Ma, Yongsheng Wang, Han Young Woo, and Fujun Zhang, *National Science Review*, **8**, No. 8: nwaa305 (2021); <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa305>
 62. Bing Zheng, Xiaoling Ma, Yuchen Yue, Wenhao Peng, Han Shen, Fujun Zhang, Jingxia Wang, Panfeng Gao, and Lijun Huo, *Advanced Functional Materials*, **35**, Iss. 33: 2500148 (2025); <https://doi.org/10.1002/adfm.202500148>
 63. Xu Ding and Zhenye Li, *Journal of Polymer Science*, **61**, No. 23: 3022 (2023); <https://doi.org/10.1002/pol.20230432>
 64. Donghwan Yun, Song Xuyao, Seul-Yi Lee, Vivek Vishal Sharma, Huan Li, Soo-Jin Park, Yun-Hi Kim, and Gi-Hwan Kim, *ACS Applied Energy Materials* **7**, No. 3: 1243 (2024); <https://doi.org/10.1021/acsami.3c02876>
 65. Ruijie Ma, Cenqi Yan, Jiangsheng Yu, Tao Liu, Heng Liu, Yuhao Li, Jian Chen, Zhenghui Luo, Bo Tang, Xinhui Lu, Gang Li, and He Yan, *ACS Energy Letters*, **7**, No. 8: 2547 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01364>
 66. *Tandem Solar Cell (Ossila)*; <https://www.ossila.com/pages/tandem-solar-cells>
 67. Brianna L. Greenstein and Geoffrey R. Hutchison, *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, No. 13: 6179 (2023); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00267>
 68. Jan A. Mayer, Ton Offermans, Marek Chrapa, Martin Pfannmöller, Sara Bals, Rolando Ferrini, and Giovanni Nisato, *Optics Express*, **26**, No. 6: A240 (2018); <https://doi.org/10.1364/OE.26.00A240>
 69. Xin Jiang, Shucheng Qin, Lei Meng, Guorui He, Jinyuan Zhang, Yiyang Wang, Yiqiao Zhu, Tianwei Zou, Yufei Gong, Zekun Chen, Guangpei Sun, Minchao

- Liu, Xiaojun Li, Felix Lang, and Yongfang Li, *Nature*, **635**, No. 8040: 860 (2024); <https://doi.org/10.1038/s41586-024-08160-y>
70. Zhiyuan Cai, Jia Sun, Huiling Cai, Yuehao Gu, Rongfeng Tang, Changfei Zhu, Paifeng Luo, and Tao Chen, *Energy Materials and Devices*, **2**, No. 1: 9370027 (2024); <https://doi.org/10.26599/EMD.2024.9370027>
 71. Ling Liu, Zuo Xiao, Chuantian Zuo, and Liming Ding, *Journal of Semiconductors*, **42**, No. 2: 020501 (2021); <https://doi.org/10.1088/1674-4926/42/2/020501>
 72. Cinthya Anrango-Camacho, Karla Pavyn-Ipiales, Bernardo A. Frontana-Urbe, and Alex Palma-Cando, *Nanomaterials*, **12**, No. 3: 443 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12030443>
 73. Qi Chen, Cheng Wang, Yaowen Li, and Liwei Chen, *Journal of the American Chemical Society*, **142**, No. 43: 18281 (2020); <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07439>
 74. Md. Aatif and J. P. Tiwari, *RSC Advances*, **10**, No. 69: 42305 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0RA08093D>
 75. Yuxin Wang and Sin Tee Tan, *Highlights in Science, Engineering and Technology*, **12**: 99 (2022); <https://doi.org/10.54097/hset.v12i.1411>
 76. Tianyu Kong, Genjie Yang, Pu Fan, and Junsheng Yu, *Polymers*, **15**, No. 8: 1875 (2023); <https://doi.org/10.3390/polym15081875>
 77. Yujie Xu, Hang Zhou, Pengyi Duan, Baojie Shan, Wenjing Xu, Jian Wang, Mei Liu, Fujun Zhang, and Qianqian Sun, *Molecules*, **27**, No. 19: 6363 (2022); <https://doi.org/10.3390/molecules27196363>
 78. Wei Liu, Jun Yuan, Can Zhu, Qingya Wei, Songting Liang, Huotian Zhang, Guanhaojie Zheng, Yunbin Hu, Lei Meng, Feng Gao, Yongfang Li, and Yingping Zou, *Science China Chemistry*, **65**, No. 7: 1374 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1281-0>
 79. Yu Han, Jiehao Fu, Zhiwei Ren, Jiangsheng Yu, Qiong Liang, Zhihang Xu, Xiyun Xie, Dongyang Li, Ruijie Ma, Menghua Cao, Yonggui Sun, Chen Yang, Jiaqi He, Xiaoming Chang, Kuan Liu, Patrick W. K. Fong, Jiaming Huang, Heng Liu, Zhike Liu, Dongfang Xu, Lei Cheng, Jiayao Zhang, Guang Yang, Xinhui Lu, Ye Zhu, Qidong Tai, Qianqian Lin, Hanlin Hu, Yang Yang, and Gang Li, *Nat. Energy*, **10**, Iss. 4: 513 (2025); <https://doi.org/10.1038/s41560-025-01742-8>
 80. Zicheng Fan, Yanbin Wang, Shengang Xu, Shuhan Hou, Changlong Zhuang, and Biaobing Wang, *Solar Energy*, **231**: 732 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.009>

Lviv Polytechnic National University,
12, Stepan Bandera Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine

¹ Fig. 1. Evolution of materials in organic solar cells: acceptor molecules (a), donor molecules (б).

² Fig. 2. Evolution of organic solar-cell structures.

PACSnumbers: 61.72.Dd, 68.37.Hk, 68.43.Mn, 81.05.uj, 82.20.Pm, 82.60.Qr, 87.23.Cc

Investigation of the Kinetics and Thermodynamics of Chlorpheniramine Adsorption from Prepared Activated Nanocarbon

Rawa Mustafa Abdel Majeed¹, Noha Mohammad Yahya¹,
and Raed H. AL-saqa²

¹*College of Education for Girls,
Department of Chemistry,
University of Mosul,
Mosul, Iraq*

²*Directorate General of Education in Nineveh,
Ministry of Education,
Mosul, Iraq*

This study produces a new type of activated nanocarbon using eucalyptus leaves from the forests around Mosul. The average particle size of this carbon produced is of 151.47 nm and is identified as nanocarbon. The drug chlorpheniramine is extracted from its aqueous solution. In this study, the Freundlich and Langmuir isotherms are used, where the Langmuir model fits the actual data for the analysed system better. This is evidenced by the results of high R^2 values of 0.9875 for Freundlich isotherm and 0.9935 for Langmuir one. Thermodynamic analysis of equilibrium adsorption shows that it is a spontaneous process with negative ΔG^0 values and results in a regular increase (negative ΔS^0 value) after the adsorption process. Physical adsorption forces ($\Delta H = -16.452$ kJ/mole) determine the bonding between the drug surface and the carbon one, and the adsorption process results in heat release. The three kinetic models are of pseudo-first order, pseudo-second order, and implicit molecular diffusion. The results show that the equilibrium adsorption follows the pseudo-second-order reaction equation, and the adsorption process is governed by multiple mechanisms in addition to molecular contact diffusion.

У цьому дослідженні одержано новий тип активованого нановуглецю з використанням листя евкаліпта з лісів навколо Мосула. Середній розмір частинок цього одержаного вуглецю становив 151,47 нм і був ідентифікований як нановуглець. Препарат хлорфенірамін був екстрагований з його водного розчину. У цьому дослідженні використано Фрейндліхову та Ленгмюрову ізотерми, де Ленгмюрів модель ліпше відповідає фактичним даним стосовно аналізованої системи. Це підтверджу-

ється результатами високих значень R^2 : 0,9875 для Фрейндліхової ізо-терми та 0,9935 для Ленгмюрової. Термодинамічна аналіза рівноважної адсорбції показала, що то був спонтанний процес з негативними значеннями ΔG^0 і привів до регулярного збільшення (негативне значення ΔS_0) після процесу адсорбції. Фізичні сили адсорбції ($\Delta H = -16,452$ кДж/моль) визначали зв'язок між препаратом і поверхнею вуглецю, а процес адсорбції привів до виділення тепла. Три кінетичні моделі були: псевдопершого порядку, псевдодругого порядку та неявною молекулярною дифузією. За результатами, рівноважна адсорбція відповідає рівнянню реакції псевдодругого порядку, а процес адсорбції регулюється кількома механізмами, окрім молекулярної контактної дифузії.

Key words: activated charcoal, eucalyptus trees, chlorpheniramine, nanocarbon, adsorption kinetic, adsorption thermodynamics.

Ключові слова: активоване вугілля, евкалипти, хлорфенірамін, нановуглець, кінетика адсорбції, термодинаміка адсорбції.

(Received 3 September, 2024; in revised form, 24 September, 2024)

1. INTRODUCTION

One of the biggest problems in the modern world is environmental pollution, which has become more prevalent due to industrial development and population growth. Industry is considered one of the main sources of environmental pollution [1]. Because they contain hazardous chemical groups, chemicals or the products of their biological breakdown are among the contaminants that have an impact on the ecology of water [2]. In addition to its various household applications, it is essential for numerous economic effects, like agriculture, and it also has an impact on living things, like water. One of the challenges and issues of the modern era is the provision of drinkable water to cities and other sectors, river, lake, and groundwater can. Due to their lack of water treatment units, hospitals are forced to discharge their heavy water into the main sewage network, where it eventually finds its way into rivers [3].

The difficulty with these pollutants stems from the fact that wastewater treatment plants are unable to remove them, reuse them, or otherwise benefit from them, which creates a number of issues that increase the amount of pollutants that end up in the river [4]. One kind of antihistamine medication that is released into rivers as a liquid contaminant is chlorpheniramine. One of the most pervasive pollution issues in the world, it has become imperative to find solutions and treat it. Governments have started to impose regulations and laws regarding the locations of laboratories and the treatment of water before it is released into the environment. As a

result, researchers in this field have developed low-cost adsorbent materials to combat pollution in all of its forms. Contaminated water and adsorbent material can be disposed of by reactivating the material, making it recyclable. In this way, adsorption is one of the most straightforward approaches to treating pollution.

The most well known isotherm models, which can be successfully applied to single-component systems, is the Freundlich equation. This model assumes that the adsorbents' surface is not homogeneous due to the irregularity of the potential energy on it because of the adsorption sites having varying levels of energy. The correlation coefficient (R^2) value can be used to express the strength of the linear relationship and determines the extent, to which the isotherm can accurately represent the experimental data for adsorption. The following equation can be used to express the linear model [5]:

$$\log q_e = \log K_F + n^{-1} \log C_e, \quad (1)$$

where K_F is Freundlich isotherm constant; q_e is amount of adsorbed material per gram of adsorbent, which is known as the adsorption capacity (at equilibrium) [mg/g]; C_e is concentration of the remaining material, which is the non-adsorbed at equilibrium [mg/L]. When drawing the relationship between $\log q_e$ versus $\log C_e$, it gives a straight line with a slope equal to $1/n$, which represents a measure of the intensity of adsorption, and a cross section equal to $\log K_F$, which is a function of the adsorption capacity, whereas the value of n indicates the best value for obtaining the adsorbent feature and the degree of non-openness to the adsorbent feature layer, where, when it is only limited between 1–10, this means that adsorption is good and preferred, but, when the value n is less than 1, this adsorption is preferred and not preferable, but, when $n = 1$, this adsorption is linear, whereas when $n < 1$, the adsorption is chemical, but, when $n > 1$, there is physical adsorption [6].

This model assumes that molecules adsorb on a specific number of openings (pores) located on a specific weight of the adsorbent surface, which are energetically equivalent, and each hole can hold only one adsorbed molecule; the molecules adsorbed on the adsorbent surface do not interfere with each other or with other attacking molecules present in the solutions. Therefore, a single layer of adsorbed molecules is formed on the adsorbent surface. According to this model, the adsorption phenomenon is rapid in the beginning and then reaches a state of equilibrium after the relative rate of speed equals due to the attachment of molecules on the surface of the adsorbent and the rate of their return to the solution [7]. According to this model, the amount of adsorbed material is proportional to the part exposed to the adsorption phenomenon, while the

amount of returning particles is proportional to the covered part of the surface. This model can be expressed by linear equation [8]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}; \quad (2)$$

here, b is Langmuir isotherm constant, $Q_{\max}$ is maximum theoretical capacity for adsorption of the adsorbent material; C_e and q_e are remaining concentration and adsorption capacity at equilibrium, respectively. To obtain accurate information that explains the mechanism of adsorption and the kinetic forces affecting it, kinetic models were studied on the studied drug as follow.

Lagergren proposed the first description of the kinetic data for adsorption through the pseudo-first-order equation, which is considered as the first equation used to describe the rate of adsorption based on its capacity, and after that, it was used by many researchers. Pseudo-first-order equation can be written [10] as

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t. \quad (3)$$

In order to apply this model to practical data for adsorption, by plotting the relationship between $\ln(q_e - q_t)$ *versus* time t , it must give a linear relationship and a match must be obtained between the calculated and practical adsorption capacity values.

This model is also used to describe the kinetics of adsorption, as this model explains how the rate depends on the adsorption capacity of the solid adsorbent and not on the concentration of the adsorbent. Unlike the other kinetic models, it predicts the behaviour of adsorption along the time period of adsorption; this is consistent with an adsorption mechanism that includes a step that determines the rate, which may include countervailing forces through the sharing or exchange of electrons between the solution and the adsorbent, where the pseudo-second-order equation can be expressed [11]:

$$\frac{1}{q_t} t = \frac{1}{k_2} (q_e)^2 + \frac{1}{q_e} t. \quad (4)$$

In order for this model to apply to practical adsorption data, by plotting the relationship between t/q_t *versus* time t , it must give a linear relationship, and a match must be obtained between the calculated and practical adsorption capacity values [12]. It is also possible to use the adsorption rate constant k_2 to find the value of the initial pseudo-second-order adsorption speed (h) [11] as follows:

$$h = k_2 (q_e)^2. \quad (5)$$

The overall rate of adsorption will be determined by the slowest step, which may be diffusion from the outer boundaries of the liquid to the adsorbent surface, or the implicit molecular diffusion within the pores of the adsorbent material. The rate of adsorption on the active sites is assumed to be fast, and one of the important things that must be found and determined is the potential rate of speed specific to the adsorption mechanism. According to Morris–Weber [13], if the implicit molecular diffusion is the controlling factor, depending on the reaction rate, the process of removing adsorbed materials changes with the square root of time. As a result, it is possible to calculate the rate of adsorption speed by calculating the adsorption capacity of the adsorbent as a function of the square root of time, as the implicit molecular diffusion model can be represented [14, 15] as follows:

$$q_t = K_{diff}t^{1/2} + C; \quad (6)$$

K_{diff} represents the rate constant for implicit molecular diffusion [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}/\text{min}^{1/2}$], while C is the value of the cross-section [mg/g]. The value of K_{diff} can be found from the slope of the straight line.

The aim of the study is to prepare the activated carbon from an available and cheap raw material, estimate the adsorption capacity, determine the optimal conditions, and study the adsorption kinetics and thermodynamics.

2. EXPERIMENTAL METHOD

2.1. Instruments

Different techniques and equipment were used to examine the samples, including UV-visible spectrophotometer (this two-track instrument is from Shimadzu Corporation of Japan (model 1800-UV)), sensitive electronic scale (model 200-CR sorted to four decimal places), drying oven (this oven is used for drying and carbonization), acidity meter (Jenway manufacturing, model 3510), water bath shaker (model Bs-11, Jwrio Tech, made in Korea), centrifuge (used to separate samples (separate precipitates from solutions); it originated from Germany, model Hermle Z200A, equipped by HERME LABORTECHNIK), SEM scanning device (model MIRA3LMU).

2.2. Chemical Materials

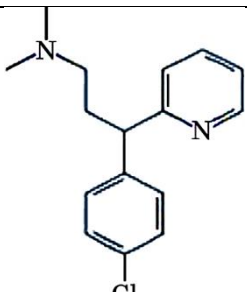
All chemicals, which were used, including hydrochloric acid, ethanol, potassium hydroxide, and distilled water (supplied by BDH-Fluka Company), synthesized activated carbon (SAC). A new type of

charcoal was prepared from eucalyptus leaves after cutting them, washing them several times, drying them under open air, and then placing them in an electric oven at a temperature of 105–110°C for 48 hours. The initial carbonization process was carried out by heating the leaves at a temperature of 350°C for three hours using a stainless steel bowl; then, the charcoal is cooled to room temperature, and for the purpose of performing the final carbonization, the charcoal powder was heated using a muffle furnace after mixing it with KOH in a ratio of 2.5:1 by weight of KOH:coal to a degree of 550°C for two hours. Then, the mixture was cooled and washed with distilled water several times until the pH of the washing water was equal to 7. Then, it was treated with a solution of 10% hydrochloric acid and heated for two hours. Then, it is cooled to laboratory temperature and washed until the acidity of the wash water reaches = 7.

Then, it was heated thermally using a solution of 0.1 N of KOH to transform it into charcoal with a basic character, and then, it was washed until the acidity of the washing water became = 9. Because the drug under study has an acidic character, then, the prepared activated charcoal was dried well, then, mechanically crushed, and molecular sieves were used to isolate it and preserved in sealed containers for subsequent study.

2.3. Adsorbent (Chlorpheniramine)

TABLE 1. The drug used and some of its properties.

Drug name	Structure	Colour	$\lambda_{\max}$, nm
Chlorpheniramine		white	265

2.4. Determination of the Amount of Adsorbent

Both the adsorption efficiency and capacity are used to express the amount of the adsorbed substance by estimating the remaining amount of the substance in the solution. Since the drug that was studied is not coloured, the spectroscopic method in the UV region,

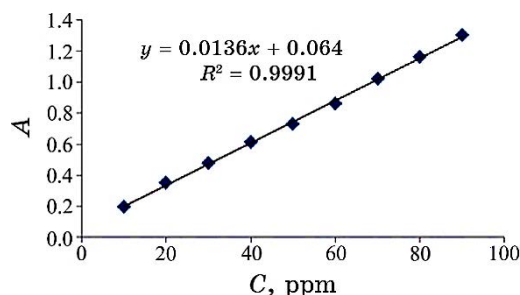


Fig. 1. Calibration curve for the drug theophylline.

which falls in the lower range of 300 nm, was used and calculated. The amount of adsorbed material is determined by the difference between the initial concentration and the remaining concentration in the solution. The calibration curve was adopted to find these concentrations. The adsorbed material, adsorption efficiency, and adsorption capacity were found through the following equations:

$$A = \varepsilon bCl, \quad (7)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} V_L, \quad (8)$$

where A represents the absorption, ε is the absorption coefficient, and C is the concentration; l represents the cell width ($l = 1$ cm); C_i represents the initial concentration, and C_e represents the remaining concentration, while $(C_e - C_i)$ represents the adsorbed concentration, which is symbolized by C_{ads} , while q_e represents the adsorption capacity; as for V_L , it is the volume of the drug solution in litres, and m is the weight of the adsorbed material [g]. All concentrations are in the unit [mg/L] ppm.

2.5. The Use of the Batch Method

All studies have been completed on the influence of factors on the adsorption process and its kinetic studies, which include applying the study in a one-shot method by changing some variables and fixing others, as follow.

Solutions of different concentrations of the drug were prepared in tightly sealed conical glass flasks under the same conditions. Then, quantities of adsorbent material from commercial activated carbon and prepared activated carbon were added to it, and it was shaken continuously at specific times and at a rate of shaking of 100 revolutions/minute using a water bath vibrator after adjusting

the temperature.

2.6. Determine the Maximum Wavelength and Calibration Curve

The greatest wavelength ($\lambda_{\max}$) was determined at the highest absorption of the solution prepared from the drug under study by recording the absorption spectrum of the drug solution with an appropriate concentration, through which the highest wavelength of the drug solution was determined when the highest absorption value was read. Then, a solution of the drug at different concentrations was prepared, the absorption of the solution at those concentrations was measured, and then, the relationship between the intensity of absorption and the concentrations, to which the Beer–Lambert law must apply, was drawn. As found, the $\lambda_{\max}$ value of this drug is of 265 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Adsorbent Material

For the purpose of investigation, the surface shape of the synthesized activated carbon (SAC), a scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) spectroscopy were used to examine the carbon model prepared in this study, as shown in Fig. 2.

Results of SEM measurements show a variation in the size of the particles of the prepared carbon (Fig. 2, *a*), and all of them were of nanosize: 43.69, 61.88, and 63.97 nm, as in Fig. 2, *b*. XRD was also used to study the crystalline shapes of the carbon surface, which gave the surface of the carbon prepared in this study has two bands at the location 2Theta, one of which is strong, located in the range

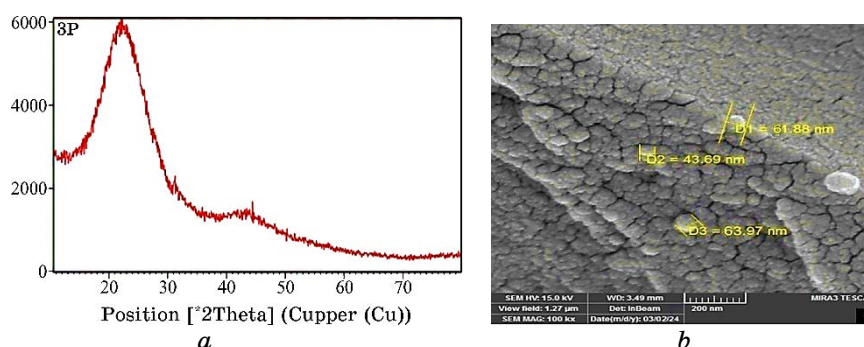


Fig. 2. *a*—SEM, *b*—XRD shapes of the prepared carbon (SAC) surfaces.

TABLE 2. Effect of the adsorbent on the efficiency and capacity of adsorption at 60 minutes, a temperature of 25°C, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution of 25 ml.

Adsorbent	C_i , mg/L	Adsorbent material, mg	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	120 ppm	0.01	72.922	39.231	117.695
		0.02	61.723	48.564	72.846
		0.04	46.779	61.017	45.763
		0.06	32.854	72.621	36.310
		0.08	23.841	80.132	30.049
		0.1	16.371	86.357	25.907

20–30°, and the other is weaker, located in the range 42–48°. This gives an indication of the formation of nanosize particles.

3.2. The Effect of Adsorbent Weight

The results obtained, when studying the effect of the amount of adsorbent, are shown in Table 2.

From the above, the increasing the amount of adsorbent material increases the rate of adsorption directly, while the adsorption capacity, on the contrary, decreases due to the increase in the number of active sites on the surface of the adsorbent material to bind the molecules of the material to be adsorbed, and this result is consistent with previous results [16–18]. Therefore, we will limit our study in this research to the use of prepared coal because it is available in large quantities; in addition, it also gave results similar to commercial coal.

3.3. The Effect of Initial Concentration

Results obtained, when studying the effect of the initial concentration, are shown in Table 3. Results in Table 3 showed that the adsorption capacity increases with increasing concentration, while the adsorption efficiency (percentage of adsorption) decreases with increasing concentration. The reason for this may be due to the use of a fixed amount of adsorbent that contains a specific number of active sites. It leads to increased competition between drug molecules to bind to the active sites that leads to a larger amount of the drug remaining in the solution after the equilibrium process, which reduces the efficiency of adsorption, when calculated mathematically through the ratio between the amount of the adsorbed substance and the amount of the substance remaining in the solution.

TABLE 3. The effect of concentration on the efficiency and capacity of adsorption at 60 minutes, adsorbent is of 0.08 g, a temperature of 25°C, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution is of 25 ml.

Adsorbent	C_i , mg/L	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	70	1.321	98.112	17.169
	80	2.941	96.323	19.264
	90	6.189	93.123	20.952
	100	8.996	91.004	22.751
	110	12.412	88.716	24.397
	120	16.371	86.357	25.907
	140	25.071	82.092	28.732
	160	39.662	75.211	30.084
	180	60.982	66.121	29.754

TABLE 4. The effect of contact time on the efficiency and capacity of adsorption at a temperature of 25°C, an amount of charcoal prepared of 0.08 mg, an initial concentration of 40 ppm, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution of 25 ml.

Adsorbent	t_{im} , min	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_t , mg/g
SAC	10	63.727	46.894	14.068
	20	48.812	59.323	17.797
	30	35.878	70.101	21.030
	40	24.823	79.314	23.794
	50	19.185	84.012	25.203
	60	16.371	86.357	25.907
	70	15.626	86.978	26.093
	80	15.626	86.978	26.093

3.4. Effect of Contact Time

Results obtained, when studying the effect of time, are shown in Table 4.

The time-effect results obtained in the above table show that the adsorption process is very fast in the first few minutes, and then, gradually slows down until the adsorption reaches equilibrium, because after reaching equilibrium, the adsorption process remains almost constant [19]. When the adsorption process reaches a point, where the rate of binding of adsorbent (drug) molecules to the surface of the adsorbent material is equal to the rate, at which other molecules are emitted from the adsorbent surface into the solution, this is called equilibrium state. It was found that the substance un-

der study reached the state of equilibrium in a time ranging between 70–80 minutes, and the occurrence of this difference in the speed of adsorption is due to the abundance of empty active sites present on the surface of the adsorbent material, which are qualified to bind to the adsorbent material at the beginning of the adsorption process. In addition to the fact that the concentration of the adsorbent material at the beginning of adsorption is high that facilitates the process of moving the molecules of the adsorbent to the surface of the adsorbent, and with the passage of time, the number of sites eligible for adsorption decreases and, with it, the competition between the molecules of the solution to bind to these sites increases, thus, resulting in a decrease in the speed of the adsorption process until the system reaches a state of equilibrium.

3.6. Effect of Temperature

The results obtained, when studying the effect of temperature, are shown in Table 5.

The results listed in the table above regarding the effect of temperature indicate that increasing temperature leads to a decrease in adsorption efficiency (percentage) and adsorption capacity, as increasing temperature leads to an increase in the process of the return of adsorbed molecules from the surface of the adsorbent to the solution (desorption) [20].

This is the result of the breaking of the bonding forces between the adsorbed material and the adsorbent surface, and this indicates that the adsorption process is exothermic [21] that indicates the physical nature of adsorption in the studied system, which applies exactly to Le Chatelier's principle [19]. This was proven in the thermodynamic study, which will be discussed in the later paragraphs.

TABLE 5. Effect of temperature on the efficiency and capacity of adsorption using the amount of adsorbent of 0.1 g, an initial concentration of 120 ppm, a time of 70 minutes, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution of 25 ml.

Adsorbent	Temperature, K	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g	K_e
SAC	288	15.295	87.254	26.176	6.845
	298	15.626	86.978	26.093	6.679
	308	17.859	85.117	25.535	5.719
	318	22.936	80.886	24.266	4.231
	328	28.784	76.013	22.804	3.168
	338	32.390	73.008	21.902	2.704

3.7. pH Effect

The results obtained, when studying the effect of acid function, are shown in Table 6.

From the table above resulting from the effect of the acid function, we noticed that the capacity and efficiency of adsorption decrease clearly, when moving with the acid function from the acidic medium to the neutral and then basic. It was found that the adsorption process occurs in different acidic functions and is least in the basic medium [22].

3.8. Effect of Solvent

In Table 7, results obtained, when studying the effect of the sol-

TABLE 6. Effect of acid function on the efficiency and capacity of adsorption at a time of 70 minutes, an initial concentration of 40 ppm, a temperature of 25°C, an amount of adsorbent material of 0.08 g, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution is 25 ml.

Adsorbent	pH	C_e , mg/L	C_{ads} , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	2	9.572	110.428	92.023	27.607
	3	13.250	106.75	88.958	26.687
	4	14.959	105.041	87.534	26.260
	5.4	15.626	104.374	86.978	26.093
	7	19.870	100.130	83.441	25.032
	9	27.921	92.079	76.732	23.019

TABLE 7. Effect of the solvent using ethanol on the efficiency and capacity of adsorption, using the natural acid function at a time of 70 minutes, an initial concentration of 40 ppm, a temperature of 25°C, an amount of adsorbent material of 0.08 mg, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution of 25 ml.

Adsorbent	Water:ethanol, %	C_e , mg/L	C_{ads} , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	0:100	15.626	104.374	86.978	26.093
	10:90	21.343	98.657	82.213	24.664
	20:80	29.986	90.014	75.011	22.503
	30:70	41.875	78.125	65.104	19.531
	40:60	58.986	61.014	50.845	15.253
	50:50	73.174	46.826	39.021	11.706
	60:40	88.291	31.709	26.424	7.927
	70:30	107.877	12.123	10.102	3.030

vent, are shown. These results regarding the effect of the solvent indicate that the efficiency and capacity of adsorption decrease with an increase in the percentage of ethanol, which is a decrease in the percentage of water compared to an increase in the percentage of ethanol in the mixture, which is a decrease in the dielectric constant of the solvent, as it is known that water is the highest valuable solvent in its dielectric constant, which is of 80 that is higher than for ethanol, *i.e.*, 65. Therefore, mixing it with ethanol produces solvents with a lower dielectric constant [23]. Increasing the dielectric constant of the solvent leads to an increase in the tendency of the solute to move towards the surface of the adsorbent material more than its tendency towards molecular interactions of the solute-solute and solvent-solute types. Therefore, we find that the adsorption efficiency increases with the increase in the dielectric constant of the solvent.

3.9. Calculating Thermodynamic Parameters

Thermodynamic functions are among the important variables, which give a distinct interpretation, when studying the adsorption process. They explain the nature of the system studied, as well as the type of forces, which control it, and the course of the adsorption process. In addition, they can give an idea of the type of molecular interactions, which can occur during the adsorption process and have a major role in determining its competence. The heat of adsorption can be found from the Van't Hoff equation, which represents the relationship between temperature and the equilibrium constant:

$$K = K_0 \exp(-\Delta H/(RT)), \quad (10)$$

where ΔH represents the heat of adsorption, K represents the equilibrium constant for adsorption, while K_0 represents a constant value. Taking $\ln$ for both sides, we get the following form:

$$\ln K = \ln K_0 - \Delta H/(RT). \quad (11)$$

The value of ΔH can be found by drawing the relationship between $\ln K$ *versus* the reciprocal temperature ($1/T$), which gives a straight line with a slope equal to $-\Delta H/R$, and by knowing the value of the equilibrium constant for adsorption, which can be found from the ratio between concentrations of the adsorbed material remaining in the solution:

$$K = C_{ads}[\text{mg/L}]/C_e[\text{mg/L}]. \quad (12)$$

It is possible to find the value of ΔH and then find the other thermodynamic functions (ΔS^0 , ΔG^0) through the following equations:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -\Delta H - T\Delta S^0, \quad (13)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H - \Delta G^0)/T. \quad (14)$$

The value of ΔG^0 represents the change in the standard free energy at any stage of adsorption, while ΔG represents the zero value and the free energy, when the equilibrium process is constant. Therefore, the value of ΔS^0 was found, which represents the state of the system at any stage of adsorption stages [24, 25].

As for the figure that represents the linear relationship resulting from plotting $\ln K$ versus $1/T$ by applying the Van't Hoff equation (11), through the drawing shown in Fig. 3, we find that the practical data of the studied system at equilibrium are subject to the Van't Hoff equation, which is inferred through the values of the correlation coefficient (R^2) for the straight line, and when looking

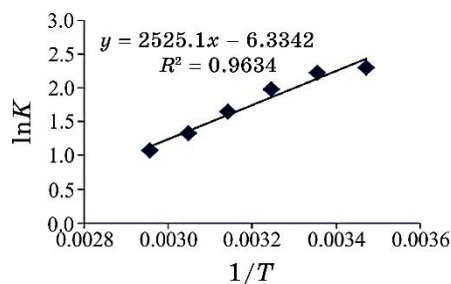


Fig. 3. Relationship between $\ln K$ versus $1/T$ to calculate the thermodynamic functions for drug adsorption.

TABLE 8. Equilibrium constants and thermodynamic functions at equilibrium.

Adsorbent material type	Temperature, K	K_e	ΔG , kJ·mol ⁻¹	ΔH , kJ·mol ⁻¹	ΔS , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
SAC	288	6.845	-4.605	-16.452	-41.135
	298	6.679	-4.704		-39.422
	308	5.719	-4.465		-38.918
	318	4.231	-3.813		-39.745
	328	3.168	-3.144		-40.573
	338	2.704	-2.795		-40.405

at the values of the thermodynamic functions as well as the values of the equilibrium constants, which were clarifying and listing them in Tables 8, as it is noted that they have changed as follow.

1. The values of the equilibrium constant K_e decrease with increasing temperature for the drug; this is consistent with what was found from studying the effect of temperature, namely, the efficiency of adsorption decreases with increasing temperature, that indicates that the forces responsible for the adsorption process are physical forces, as the increase in temperature leads to its breakdown. Then, the adsorbed molecules return to the solution, and this statement is firmly supported by the value of ΔH ($-16.452 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

2. Enthalpy change ΔH that was calculated is of a negative sign and indicates that the adsorption process is heat-emitting, while its values indicate that the forces responsible for the adsorption process are van der Waals forces, as the value obtained is less than $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) that is within the energy range of physical bonds [26].

3. The negative values of ΔS^0 give an indication of the state of order in the studied system that is worth noting is the strength of the interference and the preference for adsorption over desorption, and the fact that its values are within the certain range and are close at all temperatures. This supports that the system is of a physical nature, and that the role of entropy change is limited. In influencing the progress of the adsorption process, these results are supported by the values of the change in free energy ΔG^0 , as its values indicate a decrease in the spontaneity of adsorption with the increase in temperature.

3.10. Adsorption Isotherms

3.10.1. Freundlich Isotherm

When applying Eq. (1) for this isotherm to the practical data for adsorption, by drawing the graphical relationship between $\log q_e$ versus $\log C_e$, and through it, the values of the Freundlich constants (K_F , n) were calculated from the slope (n) and the cross-section (K_F) of the straight line, as shown in Fig. 4.

The results listed in Table 9 indicate that the Freundlich isotherm equation applies to the practical data of the well-studied adsorption system through the values of the correlation coefficient close to one. The values of n within the range between 1–10 also indicate that the adsorption system of the preferred type is governed by physical forces [27, 28], and this is consistent with what was shown by the values of ΔH , while the values of K_F are related to the adsorption capacity, and its high values indicate the efficiency of adsorption [29].

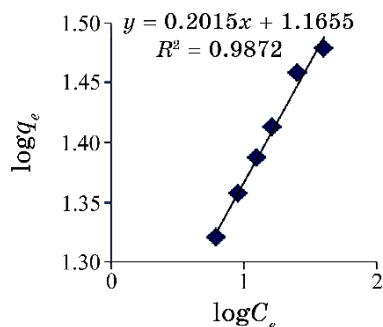


Fig. 4. Application of Freundlich isotherm to practical data for adsorption of the studied drug.

TABLE 9. Values of Freundlich constants (K_F , n) and correlation coefficient obtained by applying them to practical adsorption data.

N	K_F	R^2
4.962	14.639	0.9872

3.10.2. Langmuir Isotherm

When applying Eq. (2) to this model, by drawing the linear relationship between C_e/q_e versus C_e , it gives a slope equal to $1/Q_{\max}$ and an intercept equal to $1/(bQ_{\max})$ [34].

Figure 5 shows that excellent linear relationships were obtained through high correlation-coefficient values (0.9955), and thus, a conclusion can be reached that the practical results of adsorption for the systems under study showed greater agreement with this isotherm in describing the adsorption process than its application to the Freundlich isotherm.

The value of the Langmuir constant (b), which represents the bond strength between the molecules of the adsorbed substance on the adsorbent surface, is small. This means that the bond strength is weak and indicates that the adsorption is physical, and this supports the value of ΔH obtained from the thermodynamic study [30]. We also noticed that the value of the maximum theoretical adsorption capacity ($Q_{\max}$) does not depend on the nature of the adsorbent material alone, but rather on other matters related to the nature of the adsorption system, including the nature of the adsorbed material and the aggregates associated with it, the surface area, the geometric shape, the method of its attachment to the adsorbed surface, as well as the interactions between the adsorbed molecules on the surface and the attacking ones to compete for the remaining sites and between them on the other hand [31].

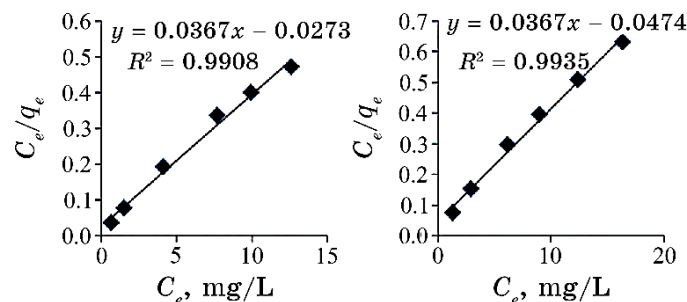


Fig. 5. Application of the Langmuir isotherm to experimental drug adsorption data.

TABLE 10. Values of the Langmuir constants (b , $Q_{\max}$) and the correlation coefficient obtained by applying them to practical adsorption data.

$Q_{\max}$, mg/g	b , L/mg	R^2
27.247	1.344	0.9935

3.10.3. Kinetic Study

3.10.3.1. Pseudo-First-Order Equation

The pseudo-first-order equation model, Eq. (3), was applied by drawing the relationship between $\ln(q_e - q_t)$ versus t with the time per minute to obtain a linear relationship with the magnitude of its slope $-k_1$ and its intercept $\ln q_e$, and through it, values q_e and k_1 can be found. The shape and results obtained are shown in Fig. 6 and listed in Table 11.

Comparing the practical or experimental adsorption capacity with their theoretical values shown in Table 12, it was noted that these values are not identical and not close to each other and the values of the correlation coefficient R^2 are not good, as this situation can be explained as follows. It is the possibility of a kinetic application of this model at a certain stage of the adsorption process, but Langmuir equation (3) cannot be applied to a large extent with practical values of adsorption because the theoretical basis assumed by this equation deviates from the practical values and the diffusion of drug molecules through the pores of activated charcoal, the initial concentration of the drug cannot be in a linear relationship with the rate of adsorption, despite the linear relationship given by the application of that equation.

These results represent the initial stage of the adsorption process, and not at all time periods of the adsorption process, the process is fast in its beginning. In general, it can be concluded that the

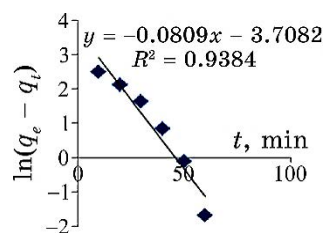


Fig. 6. Application of the pseudo-first-order model to experimental drug adsorption data.

TABLE 11. Practical and theoretical pseudo-first-order velocity constants, adsorption capacity, and the correlation coefficient.

$q_{e(\text{exp})}$, mg/g	$q_{e(\text{calc})}$, mg/g	k_1 , min ⁻¹	R^2
26.093	28.780	0.0809	0.9384

TABLE 12. Velocity constant, practical and theoretical pseudo-second-order adsorption capacity and correlation coefficient.

$q_{e(\text{exp})}$, mg/g	$q_{e(\text{calc})}$, mg/g	k_2 , g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	h , mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹	R^2
26.093	32.258	0.00211	1.436	0.9955

application of practical values for adsorption does not fully agree with the theoretical basis of the Lagergren equation for the adsorption system [31].

3.10.3.2. Pseudo-Second-Order Equation

Applying pseudo-second-order model to practical adsorption data by plotting the relationship between t/q_t versus time, it is also possible to use adsorption rate constant k_2 to find the initial pseudo-second-order adsorption speed (h) through Eq. (5).

The application of the pseudo-second-order model gave an excellent linear relationship, which indicates that a high correlation coefficient was obtained, as shown in Fig. 7, where the condition of this model matching the adsorption kinetics to the practical results of adsorption was achieved through the convergence of the practical values of the adsorption capacity at equilibrium $q_{e(\text{exp})}$. With the values of $q_{e(\text{calc})}$ calculated theoretically from the intersection of the straight line of the graph, for this reason, it can be said that the practical results of adsorption are subject to the false second-order model within the specified time period for the adsorption process [32]; one of the reasons, why the practical results of adsorption are

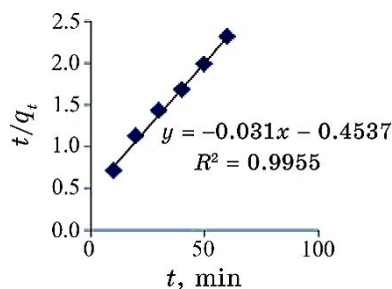


Fig. 7. Application of the pseudo-second-order model to experimental drug adsorption data.

subject to this model, may be the presence of influencing forces, which determine the speed of adsorption, such as the concentration of the adsorbent and the nature of the adsorption process, in addition to the path taken by the adsorbed solution molecules in the process of their transfer from the solution to the surface of the adsorbent and their spread through its internal pores.

As for the values of h , which is called as the initial rate of adsorption, the results calculated for it and shown in the table indicate that the higher the adsorption efficiency of the drug, the surface of the adsorbed material will be occupied by the molecules of the adsorbed material faster that leads to a greater slowdown of the speed of the adsorption process. This is consistent with what was observed, when studying the effect of time on adsorption efficiency [33].

3.10.3.3. Intraparticle Diffusion Model

The implicit particle-diffusion model is applied to the practical data for adsorption by applying Eq. (6) and by drawing the relationship between the value of q_t versus the square root of time. The value of C gives evidence of the thickness of the outer layer of the solution boundaries and its effect, as a high value of C indicates this class has a greater influence [34].

The mechanics of the adsorption process can occur in three steps: firstly, the transfer of the adsorbed molecule from its location in the solution to the surface of the adsorbent after overcoming all the interfacial forces that hinder its movement in the solvent, then, its association with the active sites on the adsorbent surface, and finally, its spread through the internal pores of the adsorbent surface.

The mechanism of implicit molecular diffusion will be the only mechanism guiding the adsorption process, only when drawing the relationship between q_t versus $t^{1/2}$ gives a straight line passing

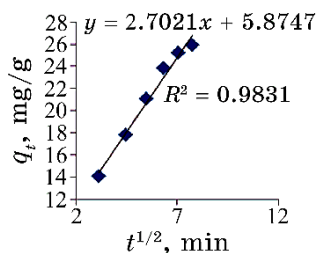


Fig. 8. Application of the implicit molecular-diffusion model to practical drug adsorption data.

TABLE 13. Values of the implicit molecular-diffusion constants and correlation coefficient.

C_i , mg/L	K_{diff} , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	C , mg/g	R^2
120	2.7021	5.8747	0.9831

through the origin. Since this does not happen, this indicates that the process of implicit molecular diffusion plays an important role in the process of removing the drug from its aqueous solutions using activated charcoal.

However, the experimental results suggest that it is not the only mechanism controlling the drug adsorption, as shown in the results obtained in Table 13 and Fig. 8.

4. CONCLUSIONS

Dry fallen eucalyptus leaves cause environmental pollution and detract from the beauty and cleanliness of nature, but they have been transformed into a material that benefits the general economy of any country by producing activated nanocarbons from them.

Comparison of the two carbons shows that the synthetic nanocarbon used in this study is similar to commercial carbon and manifests high efficiency in removing pharmaceutical contaminants, especially, expired drugs, which are of the chlorpheniramine.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to thank the University of Mosul, College of Education for Girls, thanks to Mr. Alaa Mohammed/New York Times/correspondent (for editing and reviser of the language), Mr. Faris M. Alhamadany (MSc Phys., University of Newcastle, U.K., 'work in Nineveh Medicine College').

REFERENCES

1. Jonathan Awewomom, Felicia Dzeble, Yaw Doudu Takyi, Winfred Bediakoh Ashie, Emil Nana Yaw Osei Ettey, Patricia Eyram Afua, Lyndon N. A. Sackey, Francis Opoku, and Osei Akoto, *Discover Environment*, **2**: Article No. 8 (2024); <https://doi.org/10.1007/s44274-024-00033-5>
2. Ewa Lipczynska-Kochany, *Areview. Chemosphere*, **202**: 420 (2018);
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.104>
3. M. S. Holt, *Food and Chemical Toxicology*, **38**, Suppl. 1: S21 (2000);
[https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(99\)00136-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(99)00136-2)
4. Ahmed Shabbir Khan, Ankur Anavkar, Ahmad Ali, Nimisha Patel, and Hina Alim, *Biosciences Biotechnology Research Asia*, **18**, Iss. 1: 9 (2021);
<http://dx.doi.org/10.13005/bbra/2893>
5. A. Esmaili, S. Ghasemi, and A. Rustaiyen, *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, **3**, Iss. 6: 810 (2008); <https://doi.org/10.5897/AJB08.0>
6. Alan L. Myers and Peter A. Monson, *Adsorption*, **20**: 591 (2014);
<https://doi.org/10.1007/s10450-014-9604-1>
7. E. A. Al-hyali, T. Ra'ed, and N. H. Saleem, *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, **3**, Iss. 4: 41 (2021);
<https://doi.org/10.54153/sjpas.2021.v3i4.292>
8. Himanshu Gupta and Bina Gupta, *Desalination and Water Treatment*, **57**, Iss. 20: 9498 (2016); <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1029007>
9. Alirio E. Rodrigues and Carlos Manuel Silva, *Chemical Engineering Journal*, **306**: 1138 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.055>
10. Yuh-Shan Ho and Augustine E. Ofomaja, *Journal of Hazardous Materials*, **129**, Iss. 1–3: 137 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.020>
11. S. Baup, D. Wolbert, and A. Laplanche, *Environmental Technology*, **23**, Iss. 10: 1107 (2002); <https://doi.org/10.1080/09593332308618339>
12. Yu Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **320**, Iss. 1–3: 275 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.032>
13. H. Esfandian, M. Parvini, B. Khoshandam, and A. Samadi-Maybodi, *Desalination and Water Treatment*, **57**, Iss. 37: 17206 (2016);
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1086696>
14. M. A. Rauf, S. B. Bukallah, F. A. Hamour, and A. S. Nasir, *Chemical Engineering Journal*, **137**, Iss. 2: 238 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.025>
15. S. Mondal, S. Bhattacharyya, and P. Mitra, *Pramana*, **80**, Iss. 2: 315 (2013); <https://doi.org/10.1007/s12043-012-0463-6>
16. Abdullah M. Ali, Raed Alsaga, and Nashwa Salhuddin Sultan, *International Journal of Thermodynamic*, **25**, Iss. 2: 33 (2022);
<https://doi.org/10.5541/ijot.1003950>
17. Nouf F. Al-Harby, Ruwayda S. Almutairi, Noura Y. Elmehbad, and Nadia A. Mohamed, *Polymer Engineering & Science*, **63**, Iss. 8: 2336 (2023);
<https://doi.org/10.1002/pen.26380>
18. Achraf Harrou, Elkhadir Gharibi, Hicham Nasri, and Meriam El Ouahabi, *SN Applied Sciences*, **2**, Iss. 2: 277 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2067-y>
19. P. S. Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, and S. Sivanesan, *Desalination*, **261**, Iss. 1–2: 52 (2010);

- <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>
20. Momina, Shahadat Mohammad, and Suzylawati Isamil, *Journal of Water Process Engineering*, **34**: 101155 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101155>
21. Mo Fabio L. Leite, Carolina C. Bueno, Alessandra L. Da Ryz, Ervino C. Ziemath, and Osvaldo N. Oliveira Jr., *International Journal of Molecular Sciences*, **13**, Iss. 10: 12773 (2012); <https://doi.org/10.3390/ijms131012773>
22. H. A. Awala and M. M. El Jamal, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **46**, Iss. 1: 45 (2011);
https://journal.uctm.edu/node/j2011-1/6_Jamal.pdf
23. Peiming Wang and Andrzej Anderko, *Fluid Phase Equilibria*, **186**, Iss. 1–2: 103 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00507-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00507-6)
24. Maryam Yazdani, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Mokhtar Arami, and Hajir Bahrami, *Separation Science and Technology*, **47**, Iss. 11: 1660 (2012);
<https://doi.org/10.1080/01496395.2011.654169>
25. Ibtihal A. Mawlood, Wahran M. Saod, Ahmed S. Al-Rawi, Abdulsalam M. Aljumaily, and Nahla Hilal, *Environmental Monitoring and Assessment*, **196**: Article No. 364 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10661-024-12525-1>
26. M. A. Lala, T. E. Ntamu, O. A. Adesina, L. T. Popoola, A. S. Yusuff, and A. A. Adeyi, *Scientific African*, **20**: e01633 (2023);
<https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2023.e01633>
27. Asaad F. Hassan and Hassan Elhadidy, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, Iss. 1: 955 (2017);
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.003>
28. Anchal Sharma, Nitin Kumar, Ackmez Mudhoo, and Vinod Kumar Garg, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Iss. 2: 109506 (2023);
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109506>
29. Kheira Chinoune, Kahina Bentaleb, Zohra Bouberka, Abdelouahab Nadim, and Ulrich Maschke, *Applied Clay Science*, **123**: 64 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.006>
30. Vojtěch Štejfá, Michal Fulem, Květoslav Růžička, and Ctirad Červinka, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **79**: 280 (2014);
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.04.022>
31. L. W Aarssen, *Journal of Vegetation Science*, **3**, Iss. 2: 165 (1992);
<https://doi.org/10.2307/3235677>
32. Rohollah Ezzati, Saeid Ezzati, and Maryam Azizi, *Vacuum*, **220**: 112790 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112790>
33. Xia Wang, Qingjie Guo, and Tongtong Kong, *Chemical Engineering Journal*, **273**: 472 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.098>
34. Stephanie A. Brocke, Alexandra Degen, Alexander D. MacKerell Jr., Bercem Dutagaci, and Michael Feig, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **59**, Iss. 3: 1147 (2018);
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jcim.8b00648>

PACS numbers: 61.41.+e, 66.20.Ej, 82.35.Jk, 82.35.Np, 83.60.Fg, 83.60.Rs, 83.80.Tc

Structure Formation and Macrorheology of Nanofilled Composites of Polypropylene/Co-polyamide/Mixed Oxide

V. G. Rezanova and N. M. Rezanova

*Kyiv National University of Technologies and Design,
2, Mala Shiyanovs'ka Str.,
UA-01011 Kyiv, Ukraine*

The influence of the content of additive of the nanosize combined substance aluminium oxide/silica on the formation of microfibrillar structure within the thermodynamically incompatible blend of polypropylene/co-polyamide (PP/CPA) is studied. As established, nanoparticles (NPs) of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ are an effective modifier in the entire studied range of their concentrations (0.1–3.0 wt.%). The mixed oxide exhibits a synergistic result: the average diameter of PP microfibrils ($\bar{d}$) decreases by $\cong 2$ times. At the same time, the content of nanofiller is only of 0.1 wt.% that is an order of magnitude less than when using NPs of its individual components. The most subtle and homogeneous morphology is formed in the composition containing 1.0 wt.% of the modifier: the value of $\bar{d}$ has a minimum value (1.2 μm *versus* 4.0 μm for the original blend), the share of microfibrils is the maximum (97.0%), and the value of the index of variability (dispersion) decreases by $\cong 5$ times. As shown, the change in microrheological processes in the presence of a nanoadditive affects significantly the macrorheological characteristics of melts of filled polymer dispersions. Mixed oxide nanoparticles increase the degree of deviation from the Newtonian flow regime of three-component systems. The formation of anisotropic structures (PP microfibrils) in mixtures of PP/CPA/mixed oxide causes a drop in the effective viscosity compared to the melts of the original components. At the same time, the elasticity of the melts of the modified compositions increases and the values of the extrudate expansion coefficient (B) reach values higher than the additive ones. The indicators of the maximum deformation of the melt jet of nanofilled systems in the longitudinal tensile field (F_{max}) also increase. The dependences of B and F_{max} on the composition of the mixture have an extremum at a mixed oxide content of 1.0 wt.% due to the formation of PP microfibrils with the highest degree of anisotropy.

Досліджено вплив вмісту домішки нанорозмірної комбінованої речовини оксид Алюмінію/кремнезем на формування мікрофібрилярної стру-

ктури в термодинамічно несумісній суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА). Встановлено, що наночастинки (НЧ) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ є ефективним модифікатором в усьому дослідженому діапазоні їхніх концентрацій (0,1–3,0 мас. %). Змішаний оксид проявляє синергічну дію: середній діаметер ПП-мікрофібрил ($\bar{d}$) знижується у $\cong 2$ рази. Водночас вміст нанонаповнювача складає всього 0,1 мас. %, що на порядок менше, ніж за використання НЧ окремих його складових. Найбільш тонка й однорідна морфологія формується у композиції, що містить 1,0 мас. % модифікатора: величина $\bar{d}$ має мінімальне значення (1,2 мкм проти 4,0 мкм для вихідної суміші), доля мікрофібрил є максимальною (97,0%), а величина показника варіабельності (дисперсії) зменшується у $\cong 5$ разів. Показано, що зміна мікрореологічних процесів у присутності нанодомішки значною мірою впливає на макрореологічні характеристики розтопів наповнених полімерних дисперсій. Наночастинки змішаного оксиду підвищують ступінь відхилу від Ньютонового режиму течії трикомпонентних систем. Формування анізотропних структур (ПП-мікрофібрил) у сумішах ПП/СПА/змішаний оксид зумовлює падіння ефективної в'язкості порівняно з розтопами вихідних компонентів. Водночас еластичність розтопів модифікованих композицій підвищується і величини коефіцієнта розширення екструдату (B) сягають значень, вищих за адитивні. Зростають також показники максимальної деформації струменя розтопу нанонаповнених систем у поздовжньому розтягувальному полі ($F_{\max}$). Залежності величин B і $F_{\max}$ від складу композиції мають екстремум за вмісту змішаного оксиду у 1,0 мас. %, що зумовлено формуванням ПП-мікрофібрил з найвищим ступенем анізотропії.

Key words: polypropylene, co-polyamide, mixed oxide, mixture, melt, morphology, viscosity, elasticity, deformation.

Ключові слова: поліпропілен, співполіамід, змішаний оксид, суміш, розтоп, морфологія, в'язкість, еластичність, деформація.

(Received 31 March, 2025)

1. INTRODUCTION

The addition of mineral nanofillers into the blend of polymers is an effective method of creating universal materials with new functional characteristics. Today, the issues of developing theories and concepts regarding the influence of nanoparticles on the compatibility of polymer dispersions, regulating the morphology and properties of nanocomposites, and creating practical methods of their preparation and potential opportunities are widely researched in the world [1–6]. Such nanocomposites are used as barrier, packaging materials, for the manufacture of car parts, medical devices, computer cases, in biotechnology, in LED, in lithium batteries, *etc.*

Blends of polymers, as a rule, are thermodynamically incompati-

ble, so, the properties of products based on them largely depend on the morphology of the component of the dispersed phase in the matrix. The geometric shape, dimensional characteristics and homogeneity of the distribution of various types of structures in the polymer dispersion are determined by thermodynamic and/or kinetic factors. At the same time, selective localization of nanoparticles in one of the phases or at the boundary of their separation is also an important factor [3, 4]. The main thermodynamic parameter that controls the placement of NPs in the system is the wetting of their surface by component melts [5]. The authors of Ref. [6] showed that, depending on the number of silanol groups on the surface of hydrophilic silicon dioxide in a blend of polylactide/co-polymer of ethylene with vinyl acetate (PLA/EVAC), they accumulated in the dispersed phase, in the matrix (PLA), or in the interfacial space. A reinforced composite was obtained by mixing in a melt PLA polyolefin elastomer and clay modified with silver NPs [7].

A correlation was established between the compatibility of the components, the morphology and mechanical properties of the material, the improvement of which is achieved due to the preferential localization of the modified clay at the boundary of the phase separation. Changing the morphology and reducing the size of the dispersed phase domains in thermodynamically incompatible mixtures of different chemical nature, when natural and organomodified clays are introduced into them, made it possible to increase the mechanical parameters of nanocomposites [8–12].

The simultaneous introduction of natural and modified clay into the PLA/natural rubber (NR) blend creates a continuous morphology, with the natural clay being mainly placed in the matrix, and the organomodified clay in the dispersed phase [12]. Due to the selective localization of both types of clays, a synergistic increase in strength and reduction in brittleness of the PLA/NR composition is achieved (elongation at break is greater than 100%). The thermodynamically balanced distribution of nanoadditives, which is dictated by the wetting parameter, is hindered by the high viscosity of polymer melts. The final localization of NPs in a two-phase polymer system is often determined by kinetic phenomena. Using the example of the PLA/polyethylene/silica mixture, it was established that the selective placement of NPs at the phase separation boundary is characteristic of nanoadditives with a high affinity for one of the components, if they are previously introduced into a polymer with low compatibility. Simultaneous mixing of all ingredients contributes to uniform distribution of NPs in the mixture, and two-stage mixing contributes to preferential localization in one of the phases or on the border of their separation [13]. Different types of polypropylene structures in the polyvinyl alcohol (PVA) matrix were ob-

tained by changing the sequence of adding silver/silica NPs to the composition [14].

With the preliminary introduction of nanoparticles into the PP melt, a dispersed type of structure is formed; when added to the dispersion medium, mutually continuous morphology is formed; with simultaneous mixing of all components, a layered structure of concentrically arranged rings is formed.

Studies on the effect of mineral nanoadditives on the formation of microfibrillar structure in thermodynamically incompatible polymer blends have shown that the morphology of the system depends on the chemical nature of polymers and NPs, their size and content, as well as on the conditions of preparation of compositions [15–27]. Addition in the blend of PP/CPA and PP/PVA of silicas with different specific surface areas and functional groups [17–19], metal oxides [20–22], complex substances Ag/SiO₂, Ag/Al₂O₃ [23,24] and TiO₂/SiO₂ [25, 26] makes it possible to obtain nanofilled fibrils, adjust their dimensional characteristics and the properties of products made from them. All investigated nanofillers have a compatibilization effect, namely, the average diameter of PP microfibrils decreases almost in 2 times, and their mass fraction increases to ≥ 90.0 wt.%. The formation of a finer microfibrillar structure also occurred when thermo- or organically modified montmorillonite was introduced into the PP/polystyrene blend [27]. The diameters of microfibrils, the uniformity of their distribution, and the ratio between other types of structures in the extrudate (particles, films) depend on the content and chemical nature of mineral nanoadditives. Reducing the diameters of nanofilled PP microfibrils and increasing the homogeneity of their distribution contributes to the improvement of the performance characteristics of filter materials (increasing cleaning efficiency and precision). Complex threads based on them have higher strength and dimensional stability. The presence of silver nanoparticles in the structure of microfibrils gives products made of them antimicrobial properties.

The purpose of the work is to regulate the microfibrillar structure of the polypropylene/co-polyamide blend by introducing nanoparticles of the combined aluminium oxide/silica substance and to study its effect on the macrorheological properties of the melts of the modified compositions.

2. OBJECTS AND METHODS OF RESEARCH

The studies were performed using a thermodynamically incompatible blend of PP/CPA with a composition of 30 wt.%/70 wt.%. The dispersed phase was polypropylene of brand TATREN HG 1007 with a melt flow index of 10 g/10 min (230°C/2.16 kg, ISO 1133-1) and

a melting point of 169°C. Dispersion medium—PA-6/66 copolyamide (co-polymer of caprolactam and hexamethylene adipate in a ratio of 50:50) with a melting point of 170°C, relative viscosity in sulfuric acid of 2.34, content of low molecular-weight compounds of 4.5 wt.%. As nanofiller, a combined substance was chosen—pyrogenic silica, on the surface of whose particles aluminium oxide NPs ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) were applied. The sample was synthesized at the O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine. The specific surface of the mixed oxide was of 293 m²/g, and the aluminium-oxide content was of 164.0 µg/m². The ingredients were mixed on a worm-disc extruder in two stages. The calculated amount of mixed oxide was pre-dispersed in the melt of the dispersed phase, and then the resulting granules (PP/nanoadditive) were mixed with the matrix polymer granules. The concentration (*C*) of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles in the composition was of 0.1–3.0 by mass.%. The effective viscosity (η) of the melts was determined using a capillary microviscometer in the shear-stress range (τ) $(0.1\text{--}5.7)\cdot 10^4$ Pa at a temperature of 190°C. Viscometry results were processed using generally accepted methods, taking into account the Rabinovich–Weissenberg correction, when constructing true flow curves. The flow regime (the index of deviation from the Newtonian flow *n*) was determined by the tangent of the angle of inclination of the tangent at a given point of the flow curve to the abscissa axis. Calculations were performed using a specially developed program [28].

The elastic properties of melts of individual polymers and blends were evaluated by the values of the coefficient of swelling (expansion) of the extrudate obtained under the conditions of free flow of the melt from the forming hole (B_0) and of the extrudate annealed according to the method [29] (equilibrium swelling B_{eq}). The equilibrium state was reached under annealing conditions, when the extrudate was kept for a short time in silicone oil (to eliminate the effects of gravity and surface tension) at temperatures close to the melting point of PP and CPA. The values of B_0 and B_{eq} were calculated as the ratio of the diameters of the original and annealed extrudates to the diameter of the die hole. The ability of the melt to longitudinal deformation was determined by the value of the maximum degree of extraction ($F_{\max}$), which was estimated as the ratio of the speed of receiving the melt jet to its linear speed in the die. Extraction of the matrix polymer from the composite extrudates was carried out in a Soxhlet apparatus with a 70% aqueous solution of ethyl alcohol. The morphology of the compositions was studied using a polarizing optical microscope using microphotographs of transverse and longitudinal sections of the extrudates. To quantify the microstructure, the sizes of all types of structures (microfibrils,

particles, films) in the PP residue after the extraction of the matrix polymer from the extrudate mixture were determined under a microscope. For each sample, the number of types of structures that were measured was at least 1000 pieces. The obtained data were processed by the methods of mathematical statistics and the mass fraction of each type of structure, the average diameters ($\bar{d}$) of microfibrils and particles, the dispersion of the distribution (σ^2) of microfibrils were calculated and the curves of their distribution by diameter were constructed.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The Influence of the Mixed-Oxide Concentration on the Rheological Properties of the Melt of the PP/CPA Blend

The conducted studies showed that the melts of all investigated systems are abnormally viscous liquids, which is evidenced by the nature of the flow curves and the value of the deviation index from the Newtonian regime (Fig. 1, Table 1).

The PP melt exhibits the greatest viscosity anomaly, and the flow of the CPA melt approaches the Newtonian regime (the n values are of 2.0 and 1.2, respectively). At the same time, the influence of the deformation rate on the effective viscosity of the mixture is much higher than on the η of the matrix component. On the dependence curve $\lg \eta = f(\lg \dot{\tau})$, the 'structural' section is steeper. Nanoparticles of the mixed oxide practically do not affect the nature of the flow of the PP melt, and the introduction of nanoadditives into the mixture is accompanied by an increase in the viscosity anomaly. This is due to the two-phase nature of polymer systems, the expansion of the spectrum of relaxation terms in them, and the intensity of the formation and destruction of the melt structure during its flow [30].

As can be seen from the Table 1, the values of the effective viscosity of co-polyamide and polypropylene melts differ by 2.8 times. The addition of a low-viscosity component causes a natural decrease in η of the mixture. However, the viscosity of the PP/CPA melt falls below the additive values: by 4.6 and 1.6 times compared to η of the matrix and the dispersed phase component, respectively. This indicates the separation of one of the ingredients into an individual phase during the flow of a two-phase system [30]. When introduced into the composition of 0.1–3.0 wt.% of nanofiller, the viscosity values of the melts remain lower than η of the original components, which indirectly indicates the invariance of the morphology of the melt in the presence of mixed oxide NPs. In the flow conditions, under the action of shear and tensile stresses, the layers of individual polymers in the flow move, but not the segments of their mac-

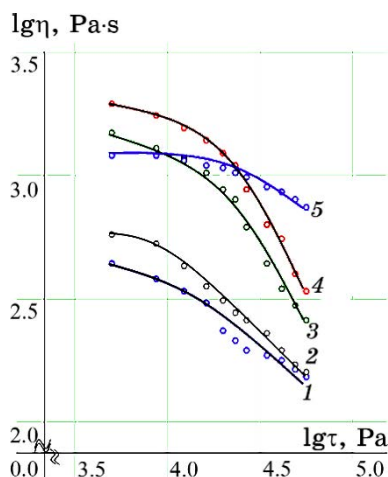


Fig. 1. Dependence of melt viscosity on shear stress: 1—PP/CPA/NP 1.0 wt.%, 2—PP/CPA, 3—PP, 4—PP/NPs 1.0 wt.%, 5—CPA.

TABLE 1. Rheological properties of the studied systems.

Name of the polymer, mixture	Content of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, wt. %	Flow regime	Melt viscosity, Pa·s	$\eta_{\text{PP}}/\eta_{\text{CPA}}$	$B_{\text{PP}}/B_{\text{CPA}}$	Maximum deformation, %
PP	0	2.0	260	—	—	269
CPA	0	1.2	740	—	—	541
PP/CPA	0	1.5	160	0.35	1.29	99
PP/CPA/NPs	0.1	1.7	120	0.40	1.21	102
PP/CPA/NPs	0.5	1.7	135	0.43	1.14	106
PP/CPA/NPs	1.0	1.8	150	0.45	1.07	128
PP/CPA/NPs	2.0	1.8	160	0.49	1.0	121
PP/CPA/NPs	3.0	1.8	165	0.51	0.93	118

romolecules. The sliding of the components on the surface of the phase separation, due to their incompatibility, is one of the reasons for the decrease in the viscosity of the melts of the original and nanofilled mixtures.

At the same time, the dependence $\eta = f(C)$ for modified systems has a complex nature. With a nanoadditive content of 0.1 wt.%, the viscosity of the system becomes minimal, and with an increase in the concentration of the mixed oxide up to 3.0 wt.%, value of η increases (Table 1). The established decrease in melt viscosity may be related to the effect of small additives, which is due to a change in the thermodynamic parameters of the system, primarily, the

compatibility or incompatibility of the components at the boundary of phase separation [31]. A further increase in the value of η of the nanofilled composition is the result of the structuring of its melt due to the formation of physical or chemical bonds between functional groups on the surface of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles with amino, oxide, and carboxyl groups of co-polyamide macromolecules.

Generalization and comparison of the results regarding the influence of the nanofiller content on the viscosity of the melts of the studied compositions was carried out with the use of temperature-concentration frequency superposition (adduction). The method is based on the fact that the change in the effective viscosity of the melt is determined by the complex of relaxation properties of the system in the initial state, when the value of η is maximal, and the flow process is described by Newton's equation [30]. The degree of change in the structure of the melt during its flow is estimated by the ratio of viscosities: at given values of stress and shear rate and the maximum Newtonian (η_N). For this, the following reduced co-ordinates are used: $\eta_r = \eta / \eta_N$, $\dot{\gamma}_{np} = \eta_N \dot{\gamma}$, where η_N is maximum Newtonian viscosity, $\dot{\gamma}$ —shear rate gradient, η_{np} —reduced viscosity, $\dot{\gamma}_{np}$ —the reduced shear rate gradient.

In cases, where the Newtonian segment of the curve was not reached in the experiment, η_N was found by the method of extrapolation of the dependence $\lg \eta - \lg \tau$, when $\lg \tau \rightarrow 0$. Generalization of viscosity properties for PP/CPA compositions with 0.1–3.0 wt.% of mixed oxide showed that there is invariance for them in relation to the additive content (Fig. 2).

As can be seen from Fig. 2, in the co-ordinates $\lg(\eta/\eta_N) - \lg(\eta_N \dot{\gamma})$ the points are quite close located near one general curve for all concentrations of the nanofiller. The existence of a universal dependence of η in the reduced co-ordinates indicates that the relaxation

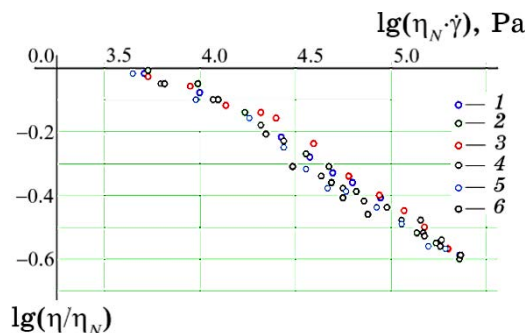


Fig. 2. Dependence of melt viscosity on shear rate in the reduced co-ordinates for PP/CPA/NP mixtures. Points 1–6 correspond to the NPs' content, wt.%: 0 (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 2.0 (5), 3.0 (6).

spectra of the melts of the modified mixtures are similar to each other, and their rheological behaviour is described by the same functional dependence as that of the original blend. Thus, in the investigated systems, the influence of the composition of the mixture on the effective viscosity of the melt is fully manifested through the maximum Newtonian viscosity, and the possibility of concentration superposition in the melts is determined by the difference in the sensitivity of the components to the shear intensity.

Under conditions of shear flow, polymer melts develop significant highly elastic deformations and the resulting normal stresses. The swelling of the extrudate (increasing the diameter of the jet) that came out of the moulding nozzle is a manifestation of the elastic properties of polymer systems. Judging by the values of the swelling coefficient, the elasticity of the polypropylene melt is 1.3 times higher than that of co-polyamide, due to the greater mobility of the macromolecule chains of non-polar PP compared to polar CPA (Table 1). The melts of the original and nanofilled systems are characterized by increased elasticity, in comparison with the same indicator for the original components (Fig. 3).

This is due to the fact that the elastic properties of melts of polymer blends are related to the orientation and deformation in the direction of flow not only of segments of macromolecules in each phase, but also of ellipsoids of the dispersed phase. The process of relaxation of the accumulated stresses occurs non-immediately, and under normal conditions, due to the increase in the viscosity of the melt and the flow of crystallization or vitrification processes, the accumulated deformations and stresses are partially 'frozen'. As can be seen in Fig. 3, the swelling values of the extrudates of the initial and nanofilled samples under conditions of free flow from the die (B_0) are smaller than the equilibrium values (B_{eq}). At the

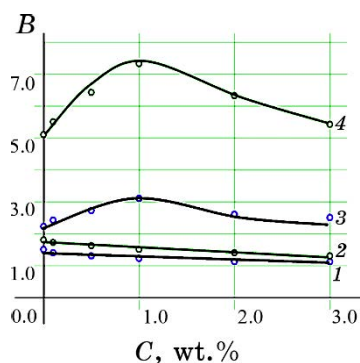


Fig. 3. Dependence of swelling of polypropylene extrudates (1— B_0 , 2— B_{eq}) and PP/CPA blend (3— B_0 , 4— B_{eq}) on the content of mixed oxide.

same time, the degree of growth of the equilibrium values of the swelling coefficient for two- and three-component mixtures is significantly higher than that of an individual component. Mixed oxide nanoparticles have different effects on the elastic properties of the PP melt and the PP/CPA blend. The B_{eq} values of nanofilled polypropylene melts decrease in the entire range of concentrations due to a decrease in the mobility of macromolecule segments in the presence of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles (Fig. 3). At the same time, the elasticity of the melts of the modified compositions increases by 14–43%, judging from the equilibrium swelling values of the extrudates. The dependence $B = f(C)$ passes through the maximum, which is reached at an additive content of 1.0 wt.%. The extreme nature of the dependence of the elastic properties of melts of polymer blends on the content of nanoadditives has been described for many systems [5, 16–19, 23–26]. The formed structures of the dispersed phase are new relaxing elements, and they make the main contribution to the elasticity of the system. Equilibrium swelling values reach their greatest values, when structures with the maximum degree of anisotropy are formed. This occurs under the condition of formation of microfibrillar morphology during the flow of the melt. The increase in elasticity of melts of PP/CPA/NPs compositions indirectly indicates that mixed oxide nanoparticles contribute to the formation of thinner polypropylene microfibrils in the CPA matrix.

The accumulation of significant highly elastic deformations by polymer melts determines another important feature of their rheological properties in the viscous-flow state, namely, the ability to stretch (the so-called longitudinal flow). The formation of fibres and films can be considered as a process of uniaxial deformation. The technological parameter that characterizes the ability of polymer melts and their blends to longitudinal stretching is the indicator of the maximum degree of drawing $F_{\max}$. The higher the value of $F_{\max}$, the better the systems' ability to uniaxial deformation. The results of the study showed that the melt of the original CPA is stretched in the field of the longitudinal velocity gradient to the greatest extent (Table 1). The fibre-forming properties of all the studied mixtures deteriorate, compared to the original components, which is due to the heterogeneity of their structure and a decrease in the viscosity of the melts. The addition of mixed oxide nanoparticles improves the uniaxial deformation of melts of modified compositions. At a concentration of nanoadditives of 1.0 wt.%, the value of deformation becomes maximum, and then slightly decreases with an increase in the content of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ up to 3.0 wt.%. The better deformation properties of three-component compositions are the result of an increase in the strength of nanofilled jets, which

occurs due to an increase in the viscosity of their melts and a change in morphology in the field of the longitudinal velocity gradient. During the extraction process, solid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles are not deformed and increase the resistance to the flow of the melt, which leads to an increase in the value of the longitudinal viscosity of the system. At the same time, already formed anisotropic structures of polypropylene undergo further deformation. An increase in the degree of anisotropy of PP microfibrils also contributes to the longitudinal stretching of the composition melt jets.

3.2. The Influence of the Mixed Oxide Concentration on the Processes of Structure Formation in the PP/CPA Blend

The dispersed phase of the polymer blend is deformed and destroyed under the conditions of mixing and processing, which leads to the formation of a wide range of its shapes and sizes. The final morphology of the system is the result of a dynamic balance between the phenomena of deformation and decay, on the one hand, and coalescence, on the other. As can be seen in Fig. 4, the binary blend is characterized by a coarser and more inhomogeneous structure of the polymer of the dispersed phase in the dispersion medium. In three-component systems, nanoparticles of mixed oxide act as compatibil-

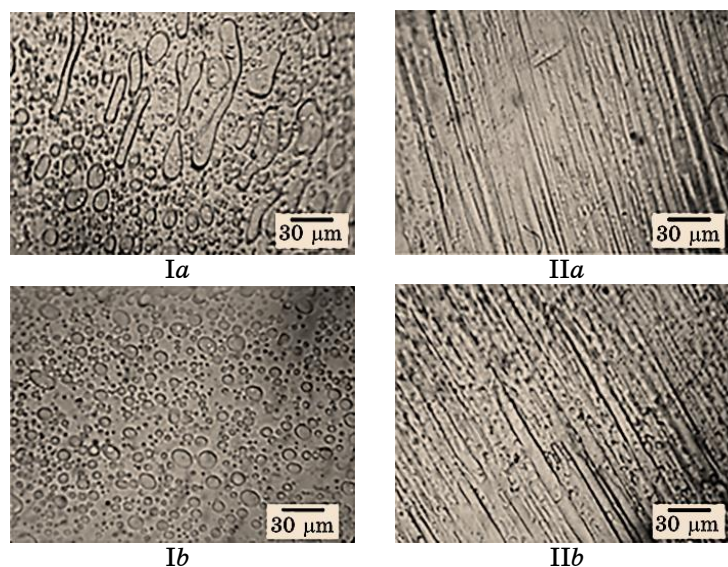
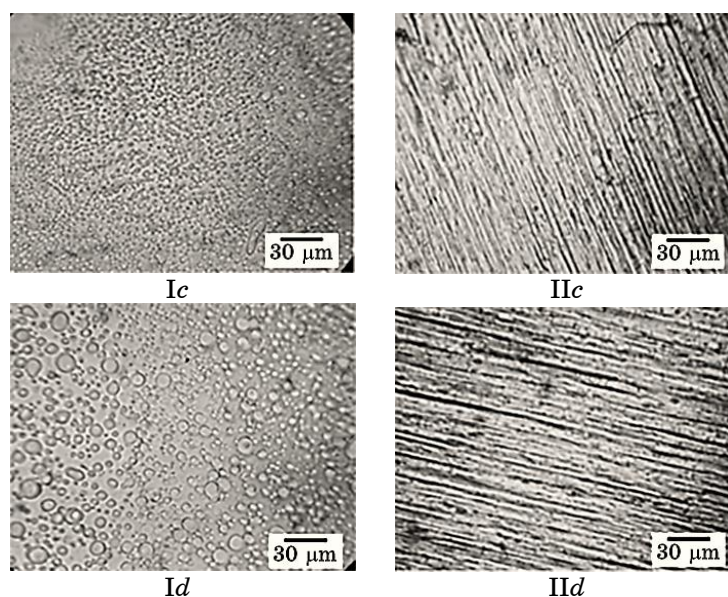


Fig. 4. Microphotographs of transverse (I) and longitudinal (II) sections of extrudates of PP/CPA/NPs mixtures according to the content of mixed oxide, wt.%: 0.0 (*a*), 0.1(*b*), 1.0 (*c*), 3.0 (*d*).



Continuation of Fig. 4.

TABLE 2. Influence of the concentration of the mixed oxide on the microstructure of extrudates of the PP/CPA/NPs mixture.

Content of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, wt. %	Types of structures					
	Microfibrils			Particles		Films, wt. %
	d , μm	wt. %	δ^2	d , μm	wt. %	
0	4.0	82.5	2.6	3.8	4.9	12.6
0.1	2.1	87.9	0.9	1.8	4.7	7.4
0.5	1.8	91.6	0.6	1.5	3.1	5.3
1.0	1.2	97.0	0.5	1.3	1.3	1.7
2.0	2.3	96.5	0.7	1.9	2.1	1.4
3.0	2.5	95.9	0.7	2.1	2.8	1.3

izers (emulsifiers) in the entire studied range of concentrations.

In the presence of nanoadditives in the amount of 0.1–3.0 wt. % the degree of PP dispersion in the CPA matrix increases and most of the drops acquires the correct round shape. Microfibrillar morphology is formed in the nanofilled mixtures, as well as in the original one. Examination under a microscope of polypropylene residues after the extraction of the matrix polymer from the extrudates of the mixtures showed that, in addition to microfibrils, other types of structures are also formed in them: films and micron-size particles (Table 2).

Microfibrils are the predominant type of structure in the extru-

dates of two- and three-component systems. The morphology of PP/CPA/NPs compositions is more subtle and homogeneous. Addition to the blend of only 0.1 wt.% of mixed oxide nanoparticles causes a decrease in the average diameter of polypropylene microfibrils and the value of the dispersion of their diameter distribution by ≈ 2 and 5 times, respectively (Table 2). At the same time, the share of fibrils with $\bar{d} \leq 1.0 \mu\text{m}$ increases by 4.4 times, coarse structures disappear, and the curve of distribution of microfibrils by diameters sharply narrows (Fig. 5).

In our earlier studies, it was shown that when modifying the PP/CPA blend separately with nanoparticles of silica or aluminium oxide, a similar result (decrease in $\bar{d}$ of microfibrils to 2.0 and 2.2 μm , respectively) was achieved, provided that their content is an in order higher [17, 21]. Thus, the obtained results indicate that when using the combined substance silicon dioxide/aluminium oxide as nanofiller, its components show a synergistic effect in the direction of reducing the dimensional characteristics of the component of the dispersed phase. In this case, the modifying effect is determined by the content of the additive in the mixture, and the dependence $\bar{d} = f(C)$ is of an extreme nature. At a concentration of mixed oxide of 1.0 wt.% share of PP microfibrils is the maximum and is of 97.0%, and their average diameter is the minimum, *i.e.*, 1.2 μm (Table 2). Further increase in the content of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles to 3.0 wt.% leads to coarsening of the microfibrillar morphology of the compositions. Such nature of the dependence of the degree of dispersion of the component of the dispersed phase on the content of the modifying additive is characteristic of classical compatibilizers, as well as mineral nanofillers [17–19, 21, 25–27]. This is due to the fact that, when the critical concentration is reached, the modifier is separated into a separate phase, while its surface activity decreases.

The synergistic effect of the combined substance aluminium ox-

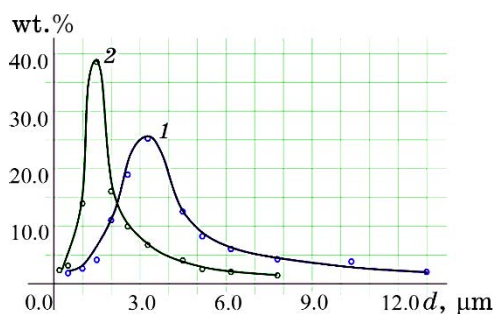


Fig. 5. Curves of distribution of microfibrils by diameters from extrudates of mixtures: 1—PP/CPA, 2—PP/CPA/0.1 wt.% NPs.

ide/silica on the *in situ* formation of thinner and more homogeneous PP microfibrils in the CPA matrix is primarily related to the effect of the nanoadditive on the course of interphase phenomena. It is known that modifying additives capable of exhibiting specific interactions (hydrogen, dipole–dipole, chemical, *etc.*) with one or both ingredients of the mixture improve the compatibility of components, suppress coalescence, and reduce interfacial tension [30, 32]. Silicas containing a metal oxide phase on the surface retain their properties and at the same time have additional active centres in their structure [33]. It is the increased chemical activity of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles, compared to individual components, that ensures their synergistic effect. The maximum impact of nanoadditives on interphase processes is achieved, when they mainly fill the surface of separation of components. Poor wetting of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mineral additive (which has a polar surface) by the melt of nonpolar polypropylene, as well as two-stage mixing of the components, contributed to the migration and selective localization of mixed oxide NPs in the interphase zone between the polypropylene droplets and the co-polyamide matrix.

The second factor that changes the balance in the processes of deformation, disintegration and coalescence of droplets of the component of the dispersed phase in the matrix is a change in the ratio of viscosities and elasticities of their melts [30]. Table 1 shows that with an increase in the concentration of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ in the mixture, the values of $\eta_{\text{PP}}/\eta_{\text{CPA}}$ increase, and $B_{\text{PP}}/B_{\text{CPA}}$ decrease, approaching to one. This contributes to the formation of PP fibrils of smaller diameters, since the deformation of polymer droplets with the formation of a jet occurs most efficiently when the values of viscosities and elasticities of the dispersed phase and the dispersion medium are close. Micron-size particles (PP drops) are the result of the disintegration of jets of the smallest diameters, as the most thermodynamically unstable. The formation of films is facilitated by the migration of the component with lower viscosity to the walls of the capillary. When the ratio of viscosities of nanofilled PP and CPA increases, the proportion of films decreases (Tables 1, 2).

4. CONCLUSIONS

It is shown that the introduction of the complex substance $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ in the amount of 0.1–3.0 wt.% into the polypropylene/co-polyamide blend melt allows you to control the process of *in situ* formation of PP microjets in the CPA matrix. Aluminium oxide/silica nanoparticles exhibit a compatibilization effect in the compositions at all studied concentrations, which causes a decrease in the diameters of microfibrils in the modified systems and an in-

crease in the homogeneity of their diameter distribution. The maximum effect is achieved with a nanoadditive content of 1.0 wt.%, while 97.0 wt.% of polypropylene forms microfibrils, the average diameter of which is of 1.2 μm , and the dispersion of the distribution decreases by $\cong 5$ times. Mixed oxide is a more effective structural modifier compared to silica and aluminium oxide nanoparticles. A two-times decrease in the value of $\bar{d}$ is achieved with a content of nanoadditive in the composition of 0.1 wt.%, which is an order of magnitude less than when using individual substances. The synergistic effect is due to the presence of additional active centres on the surface of nanoparticles of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ combined substance, compared to its components.

It was established that the change in the microstructure of nanofilled compositions affects the macrorheological properties of their melts, namely, the effective viscosity decreases, and the ability to longitudinal deformation and elasticity increase. The decrease in the values of η of the modified melts is the result of the predominant influence of the process of forming PP liquid jets in the CPA matrix over the structuring of the melt due to the formation of connections between the functional groups of the nanoadditive and macromolecules of co-polyamide. The dependence curves of B and F_{max} on the concentration of the mixed oxide have an extremum at its content of 1.0 wt.%. The formation of anisotropic PP structures in the CPA matrix and the relaxation of the stresses accumulated by them at the exit from the forming hole determine the high values of the swelling coefficient of extrudates—5.4–7.3 of nanofilled compositions. Polypropylene microfibrils are new relaxing elements in the system, and they make the main contribution to its elasticity.

The invariance of the dependence of the effective viscosity on the shear rate in the reduced co-ordinates was established for PP/CPA/mixed oxide compositions. The existence of a concentration superposition confirms that the nanoparticles of the additive do not change the nature of the relaxation spectrum of the melt of the original blend, and the influence of its content on the η of three-component compositions is manifested through the maximum Newtonian viscosity.

Regulating the microstructure of incompatible polymer blends by introducing complex nanoadditives into their melts is an effective method of developing nanocomposites with predetermined morphology and properties, as well as creating new thin-fibre materials with improved characteristics based on them.

REFERENCES

1. *Nanofillers for Binary Polymer Blends (Micro and Nano Technologies)* (Eds.

- Sabu Thomas, Soney C. George, and Sharika T. Nair) (Elsevier: 2024).
2. Ajitha A. R, Lovely P. Mathew, and Sabu Thomas, *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties* (Elsevier: 2020), p. 179–203; doi:10.1016/B978-0-12-816006-0.00006-2
3. Tanyaradzwa S. Muzata, Jagadeshvaran P. L, and Suryasarathi Bose, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, Iss. 36: 20167 (2020); doi:10.1039/D0CP01814G
4. Hossein Nazockdast, *Encyclopedia of Polymer Blends Encyclopedia of Polymer Blends. Volume 3: Structure* (Wiley: 2016), Ch. 7, p. 401; doi:10.1002/9783527653966.ch7
5. A. Taguet, P. Cassagnau, and J.-M. Lopez-Cuesta, *Progress in Polymer Science*, **39**, Iss. 8: 1526 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002>
6. Tingting Zhang, Xuhui Chen, Zhenyou Guo, Youbo Zhao, Hao Xiu, Hongwei Bai, Qin Zhang, and Qiang Fu, *Composites Communications*, **25**: 100737 (2021); doi:10.1016/j.coco.2021.100737
7. Nariman Rajabifar and Amir Rostami, *Polymers*, **15**, Iss. 12: 2708 (2023); <https://doi.org/10.3390/polym15122708>
8. Reza Salehiyan, Hyeong Yong Song, Mingeun Kim, Woo Jin Choi, and Kyu Hyun, *Macromol.*, **49**, Iss. 8: 3148 (2016); doi:10.1021/acs.macromol.6b00268
9. Pankaj Agrawal, Aylanna P. M. Araújo, Gustavo F. Brito, Shirley N. Cavalcanti, Amanda M. Alves, Daniel M. G. Freitas, and Tomás J. A. Mélo, *Journ. of Polym. and the Envir.*, **29**: 1777 (2021); doi:10.1007/s10924-020-02015-z
10. Gabriela Escobar Hochmuller da Silva, Jonas Eichelberger Granada, Caio César Nogueira de Melo, Juliano Marini, and Amanda Dantas de Oliveira, *Macromolecular Symposia*, **394**, Iss. 1: 2000145 (2020); doi:10.1002/masy.202000145
11. Anna Nuzzo, Serena Coiai, Sabrina C. Carroccio, Nadka Tz. Dintcheva, Cristian Gambarotti, and Giovanni Filippone, *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, Iss. 1: 31 (2014); doi:10.1002/mame.201300051
12. Jung Hyun Ahn, Joung Sook Hong, and Kyung Hyun Ahn, *Polym. Composites*, **42**, Iss. 2: 1021 (2020); doi:10.1002/pc.25883
13. Vu Anh Doan and Masayuki Yamaguchi, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **10**: 59 (2013).
14. Natalia Rezanova, Yurii Budash, Viktoriia Plavan, Olena Ishchenko, and Viktoriia Bulakh, *Revista de Materiale Plastice*, **54**, Iss. 4: 735 (2017); doi:10.37358/MP.17.4.4934
15. *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering* (Eds. Raghvendra Kumar Mishra, Sabu Thomas, and Nandakumar Kalarikkal) (Woodhead Publishing: 2017), p. i–iii; doi:10.1016/B978-0-08-101991-7.09989-1
16. Wenjing Li, Alois K. Schlarb, and Michael Evstatiev, *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, Iss. 3: 1471 (2009); doi:10.1002/app.29993
17. Mariya Vasilyevna Tsebrenko, Victoriya Georgiyevna Rezanova, and Irina Aleksandrovna Tsebrenko, *Journal of Materials Science and Engineering*, **4**, Iss. 6: 36 (2010); doi:10.17265/2161-6213/2010.06.006

18. N. M. Rezanova, M. V. Tsebrenko, I. A. Melnik, A. V. Korshun, and G. P. Danilova, *Polimernyy Zhurnal*, **36**, No. 3: 282 (2014) (in Ukrainian); http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2014_36_3_11
19. N. M. Rezanova, M. V. Tsebrenko, I. A. Melnik, I. A. Tsebrenko, L. S. Dzubenko, and O. O. Sapyanenko, *Him., Fiz. ta Tehn. Poverhni.*, **6**, No. 3: 354 (2015) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp06.03.354>
20. Victor Beloshenko, Vyacheslav Chishko, Viktoria Plavan, Natalia Rezanova, Bogdan Savchenko, Nadiya Sova, and Iurii Vozniak, *3D Printing and Additive Manufacturing*, **8**, No. 4: 253 (2021); [doi:10.1089/3dp.2020.0195](https://doi.org/10.1089/3dp.2020.0195)
21. V. P. Plavan, V. G. Rezanova, Yu. O. Budash, O. V. Ishchenko, and N. M. Rezanova, *Mechanics of Composite Materials*, **56**, Iss. 3: 319 (2020); [doi:10.1007/s11029-020-09883-5](https://doi.org/10.1007/s11029-020-09883-5)
22. N. M. Rezanova, Yu. O. Budash, V. P. Plavan, and V. I. Bessarabov, *Vo-prosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, **1**: 71 (2021); <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-71-78>
23. N. M. Rezanova, V. G. Rezanova, V. P. Plavan, and O. O. Viltaniuk, *Vlakna a Textil.*, **2**: 37 (2017); http://vat.ft.tul.cz/Archive/VaT_2017_2.pdf
24. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, L. S. Dzubenko, O. O. Sapieneko, P. P. Gorbyk, and A. V. Korshun, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, Iss. 1: 55 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.01.055>
25. N. M. Rezanova, V. G. Rezanova, V. P. Plavan, and O. O. Viltaniuk, *Functional Materials*, **26**, No. 2: 389 (2019); [doi:10.15407/fm26.02.389](https://doi.org/10.15407/fm26.02.389)
26. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, and V. M. Bohatyryov, *Vlakna a Textil.*, **4**: 3 (2016); http://vat.ft.tul.cz/Archive/VaT_2016_4.pdf
27. Yurii Budash, Natalia Rezanova, Viktoriia Plavan, and Viktoriia Rezanova, *Polym. and Polym. Composites*, **30**: 1 (2022); [doi:10.1177/09673911221093991](https://doi.org/10.1177/09673911221093991)
28. V. G. Rezanova and N. M. Rezanova, *Komputerna programa 'Vyznachennia Reologichnykh Vlastyvostry Rozplaviv Polimeriv ta Ikh Sumishey'* [Computer Program 'Determination of Rheological Properties of Polymer Blends and Their Mixtures'] (Authors' Certificate No. 115712. Date of Registration 12.01.2023) (in Ukrainian); <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1730790/>
29. L. A. Utracki, Z. Bakerdian, and Musa R. Kamal, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, No. 2: 481 (1975); [doi:10.1002/app.1975.070190213](https://doi.org/10.1002/app.1975.070190213)
30. *Polymer Blends: Formulation and Performance* (Eds. Donald R. Paul and Clive B. Bucknall) (New York: John Wiley & Sons, Inc.: 2000).
31. Yuri S. Lipatov, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, Iss. 9: 1721 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00021-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00021-7)
32. Sonja Krause, *Pure and Applied Chem.*, **58**, No. 12: 1553 (1986); [doi:10.1351/pac198658121553](https://doi.org/10.1351/pac198658121553)
33. M. V. Borysenko, V. M. Gun'ko, A. G. Dyachenko, I. Y. Sulim, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, and J. Ryczkowski, *Applied Surface Science*, **242**, Iss. 1–2: 1 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.064>

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.16.Hc, 82.30.Vy, 83.80.Mc

Optimization of Biodiesel Production from Refined Oil Blend Using a Heterogeneous Nanoparticle Catalyst

Heba Naseef, Reem Tulaimat, Seba Naseef, and Jasim Alebrahim

*Department of Chemistry, Faculty of Sciences,
Homs University,
Homs, Syria*

This study focuses on optimizing biodiesel production from a refined blend of palm and cottonseed oils, utilizing the MCM-41 nanocatalyst. Palm oil biodiesel is noted for its excellent oxidative stability, but demonstrates poor low-temperature flow properties due to its high-saturated fatty acid content. In contrast, cottonseed oil biodiesel offers enhanced flow properties at low temperatures, but exhibits lower oxidative stability. By blending these two oils, this study aims to maximize biodiesel yield and achieve improved overall fuel properties. The esterification process is optimized using a traditional experimental approach, varying two parameters simultaneously, while maintaining the others constant. The critical variables studied include the molar ratio of alcohol-to-oil, catalyst amount, reaction temperature, and reaction time. The MCM-41 nanocatalyst, a mesoporous silica material with nanoscale features, is selected due to its high surface area, uniform pore distribution, and superior catalytic performance. This methodical approach simplifies the optimization process, reduces experimental complexity, and provides a practical framework for identifying optimal reaction conditions in resource-limited environments.

Це дослідження зосереджено на оптимізації виробництва біодизеля з очищеної суміші пальмової та бавовняної олій з використанням нанокаталізатора МСМ-41. Біодизель з пальмової олії відомий своєю чудовою окиснювальною стабільністю, але демонструє погані низькотемпературні властивості плинності через високий вміст насичених жирних кислот. Навпаки, біодизель з бавовняної олії пропонує поліпшені властивості плинності за низьких температур, але демонструє нижчу окиснювальну стабільність. Змішуючи ці дві олії, дослідження має на меті максимізувати вихід біодизеля та досягти поліпшених загальних властивостей палива. Процес етерифікації був оптимізований за допомогою традиційного експериментального підходу з одночасним змінюванням двох параметрів, а інші залишалися постійними. Досліджувані критичні змінні включали молярне співвідношення спирту до олії, кількість

каталізатора, температуру реакції та час реакції. Нанокаталізатор МСМ-41, тобто мезопористий кремнеземний матеріал з нанорозмірними характеристиками, був обраний завдяки своїй великій площі поверхні, рівномірному розподілу пор і чудовій каталітичній продуктивності. Цей методичний підхід спрощує процес оптимізації, зменшує експериментальну складність і забезпечує практичну основу для визначення оптимальних умов реакції в умовах обмежених ресурсів.

Key words: optimization, esterification, transesterification, MCM-41, biodiesel.

Ключові слова: оптимізація, етерифікація, переетерифікація, МСМ-41, біодизель.

(Received 29 November, 2024)

1. INTRODUCTION

The global energy demand is met through a diverse mix of energy sources. Statistics indicate that oil accounts for 35% of the global energy supply, followed by coal at 29% and natural gas at 24%. Hydropower contributes 6%, while nuclear energy provides 5%, and the remaining 1% comes from alternative energy sources. Despite the dominance of fossil fuels as the primary energy source, they are finite and non-renewable. At current consumption rates, the estimated reserves of oil, natural gas, and coal are expected to last approximately 45, 60, and 120 years, respectively [1].

The 21-st century has introduced significant challenges, including the urgent need for sustainable energy sources, increasing environmental degradation, and rising fossil fuel costs [2]. A notable surge in fuel consumption in recent years [3] has amplified global warming, largely due to the emission of pollutants [4]. This environmental pollution has profound health effects, with air pollution accounting for around 4.2 million deaths each year from chronic illnesses such as cardiovascular disease, strokes, and lung cancer. Furthermore, it is troubling that almost 91% of the world's population lives in areas, where air quality does not match the World Health Organization's criteria [5]. To reduce reliance on petroleum, mitigate its impact on climate change, and lower economic burdens, biofuels have emerged as a promising alternative in the transportation sector [6].

Biofuels are any fuel formed from organic materials, known as biomass, whether plant-based or animal-based, which can be burned to generate energy. They are considered as sustainable and environmentally friendly substitutes to fossil fuels like oil, coal, and natural gas [7]. Like fossil fuels, biofuels exist in different forms: gaseous biofuels such as methane derived from the decomposition of

organic matter, liquid biofuels like biodiesel extracted from vegetable oils, recycled wax, or animal fats, and bioethanol, an alcohol produced from fermenting sugars and starchy crops like corn [8]. Among these options, biodiesel stands out as the most viable choice, accounting for approximately 82% of total biofuel production [9]. Biodiesel plays a crucial role in addressing energy needs across various environments, from industrial zones to residential areas, urban centres to rural regions, and small to large-scale applications, all while achieving an impressive balance in net energy output [10].

Diesel is a liquid fuel composed of hydrocarbons, produced from petroleum through fractional distillation at temperatures ranging from 200 to 350°C. A single barrel (42 gallons) of crude oil can yield approximately 10 gallons of diesel. Diesel and gasoline are not interchangeable as fuels due to differences in engine requirements. Diesel boasts a higher energy content (38.3 MJ·L⁻¹) compared to gasoline (34.7 MJ·L⁻¹). It is a primary fuel for diesel engines and plays a significant role in heating homes, particularly in developed countries. Diesel engines power most heavy machinery and equipment, including tractors, trucks, construction machines, mining equipment, and military vehicles, reflecting differences in combustion mechanisms [1].

Biodiesel, on the other hand, is a yellow combustible liquid that closely resembles fossil diesel but is derived from renewable biological sources such as plant oils and animal fats [11]. Table 1 provides a comparison of the specifications for fossil diesel and biodiesel based on the standards set by the American Society for Testing and Materials (ASTM) [12, 13].

Biodiesel is a biodegradable fuel, which promotes natural breakdown and reduces harmful environmental effects [15]. Biodiesel also

TABLE 1. Comparison between fossil diesel and biodiesel according to ASTM standards.

Property	Biodiesel	Fossil Diesel
Composition	FAME (C12–C22)	Hydrocarbon (C10–C21)
Flash point, K	373–443	333–353
Specific gravity, g/mL	0.88	0.85
Cloud point, K	270–285	258–278
Pour point, K	258–289	243–258
Carbon content, wt. %	77	87
Cetane number	48–60	40–55
Sulphur content, wt. %	0.05	0.05
Hydrogen content, wt. %	12	13
Kinematic viscosity (40°C), cSt	4.0–6.0	1.3–4.1

exhibits lower toxicity, leading to decreased emissions of harmful compounds [16]. Unlike fossil diesel, biodiesel contains only trace amounts of aromatic and sulphur compounds and has an oxygen content ranging from 10% to 11% by weight. This oxygen presence allows for complete combustion, resulting in a significant reduction in emissions of hydrocarbons, carbon monoxide, and particulate matter [17]. Due to its renewable nature, biodiesel can provide a dependable energy supply. Additionally, the high flash point of biodiesel makes it non-flammable and less likely to ignite or explode, improving safety during storage and transportation compared to fossil diesel, which has a lower flash point [18–20]. Biodiesel also offers excellent lubricating properties, outperforming fossil diesel by up to 66%, thanks to the presence of methyl or ethyl esters, which act as natural lubricants. These compounds help reduce friction and wear between moving parts in the engine. As a result, biodiesel can decrease engine wear from extended use, leading to longer lifespans and reduced maintenance costs [14].

The scope of this study focusing on MCM-41, a mesoporous silica catalyst known for its high surface area and catalytic efficiency, was used to optimize the transesterification process. By adjusting two variables at a time while keeping the others constant, this research aims to identify the optimal conditions for biodiesel production, offering a cost-effective and practical method for producing high-quality biodiesel from refined oil blends. The results of this study contribute to advancing biodiesel production technology and support its adoption as a viable and sustainable alternative energy source.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Sodium metasilicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), with 97% purity, sourced from BDH, was used as the silica precursor, while cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), with 99% purity, also from BDH, served as the templating agent. Sulphuric acid (H_2SO_4), with 97% purity from BDH, was employed as a pH-modifying additive, and deionized water was used as the solvent. For the biodiesel production, refined palm oil and refined cottonseed oil were utilized as feedstocks, and methanol (CH_3OH), with 99% purity from BDH, was used as the alcohol in the esterification process.

2.2. Preparation of the Catalyst

The MCM-41 catalyst was prepared by first dissolving 2.5 grams of

sodium metasilicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in diluted water and slowly adding it to a 10% cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) solution in deionized water, while stirring vigorously for 2 hours. The pH was adjusted to 11 using a 1 N sulphuric acid solution, and mixing continued for another 2 hours. The mixture was transferred to a Teflon-lined stainless-steel autoclave, heated to 120°C , and maintained for 48 hours under hydrothermal pressure. After cooling, the precipitate was separated, washed with deionized water, and dried at 80°C for 24 hours. The organic template was then removed by calcination in a furnace, heating at 2°C per minute to 550°C and maintaining this temperature for 6 hours.

2.3. Preparation of the Refined Oil

Palm oil and cottonseed oil were mixed in a 50v/50v ratio. To obtain a homogeneous blend, the mixture was stirred using a magnetic stirrer for two hours, while being heated to 100°C to remove any water content, as shown in Fig. 1.

2.4. Esterification of Fatty Acids in the Oil Blend

The direct esterification reaction was carried out using a 250 mL round-bottom flask with two openings. One opening was connected to a reflux condenser to minimize the loss of evaporated methanol, while the other opening was left open for the addition of chemicals and withdrawal of samples. The flask, containing only the oil, was placed in a water bath, and the oil was heated to the required temperature. Once the desired temperature was reached, the methanol-catalyst was introduced into the system.



Fig. 1. Preparation method of the refined blend of cottonseed and palm oils.

Given the poor miscibility between methanol and oil, magnetic stirring was maintained at a constant speed of 600 rpm throughout the reaction to ensure optimal mixing [21]. At regular intervals, 2 mL aliquots were extracted until the reaction reached 120 minutes. Each sample was immediately washed with water to halt the reaction and facilitate phase separation. To enhance the separation process, the aliquots were allowed to settle for 30 minutes. A small sample was collected from the upper (oil) layer. For titration, the sample was diluted by adding it to a mixture of ethanol and ether. Phenolphthalein was used as the indicator. The acid value (A_v) was determined by titrating the sample with a 0.02 N KOH solution, in accordance with standard procedures (AOCS Ca 5a-40). The volume of KOH required to produce a pink colour in the sample was recorded. Conversion efficiency was then calculated using the following equation:

$$X_F[\%] = \left((A_{v_0} - A_v) / A_{v_0} \right) \cdot 100\% ;$$

here, A_{v_0} is the acid value at the initial time (before the reaction), A_v is the acid value at the reaction time t , X_F is the conversion rate.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SEM Analysis for MCM-41

Scanning electron microscopy (SEM) uses a focused beam of high-energy electrons to scan a sample's surface, producing detailed images by analysing the interaction of the electrons with the atoms in the sample. The beam is scanned in a point-by-point pattern, with the intensity of the detected signal creating the image. As shown in Figure 2, the SEM image of the catalyst indicates that most particles are small, ranging from 30–50 nm, spherical, and highly homogeneous.

3.3. XRD Analysis

Figure 3 shows the pattern XRD of the prepared and calcinated MCM-41 sample at 550°C for 6 hours, within the 2θ range of 1–10°, revealing a prominent and robust peak ($d100$) at $2\theta = 1.1^\circ$.

Calculations were performed to determine the dimensions of the resulting crystals using Scherrer equation [22]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{FWHM} \cos(\theta)} ,$$

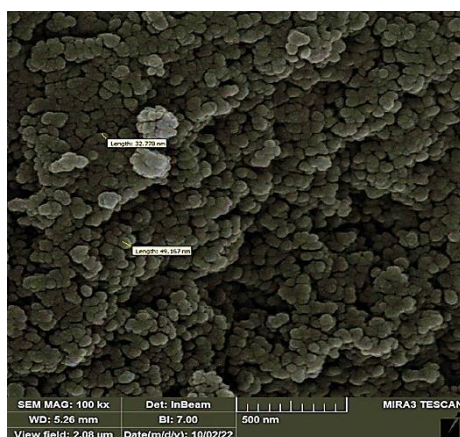


Fig. 2. The SEM image of the MCM-41 material with nanoscale dimensions.

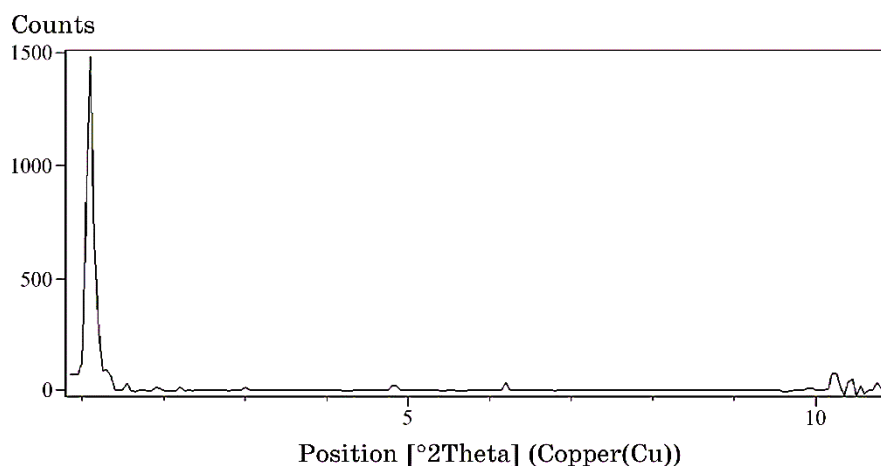


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of calcinated MCM-41 catalyst.

where K is a constant with a value of (0.94); λ is x-ray wavelength used in XRD and its value is of 0.1540 nm for the copper element; β_{FWHM} is the peak width at half maximum is measured in radians, and D represents the crystal dimensions in nanometres; θ is x-ray diffraction angle.

The calculated and measured values in Table 2 confirm the achievement of nanoscale dimensions. By examining the values D , we find that the prepared catalyst MCM-41 has nanoscale dimensions, with particle size in the order of 38.9397 nm. This is consistent with the results obtained from the scanning electron microscope. This will enhance its catalytic effectiveness in various chemi-

TABLE 2. Results of XRD data for MCM-41 catalyst.

2θ	Θ , rad	FWHM	β_{FWHM}	D , nm
1.1	0.009599	0.2131	0.003719	38.9397

cal and industrial applications.

3.4. Effect of Various Factors on the Esterification of Free Fatty Acids

The effect of various factors on the direct acid esterification reaction was investigated, including the methanol-to-oil molar ratio (M), catalyst amount (A), reaction temperature (T), and reaction time (D). The study focused on analysing the influence of two factors simultaneously, while the values of the other two factors were kept constant at their optimal conversion conditions. This approach allowed a comprehensive understanding of how each variable affects the esterification process.

3.4.1. Effect of Reaction Time (D) and Temperature (T)

The effects of reaction time (D) and temperature (T) on the esterification of pure and used oil blends were investigated, with the molar ratio (M) and catalyst amount (A) maintained at their optimal values. The molar ratio (M) was set at 1:6, and the catalyst amount was 0.05 g. As depicted in Fig. 4, increasing the temperature from 50°C to 60°C significantly enhanced conversion, particularly after 40 minutes of reaction time. Higher temperatures and extended reaction times promote conversion by improving the mixing of reactants and enhancing molecular mobility. However, it is important to ensure that the temperature does not approach methanol boiling point, as evaporation at higher temperatures can reduce conversion efficiency.

3.4.2. Effect of the Methanol-to-Oil Ratio (M) and Catalyst Amount (A)

The effects of the methanol-to-oil ratio (M) and catalyst amount (A) on esterification of refined oil blend was studied, keeping the temperature (T) at 60°C and reaction time (D) at 50 minutes, increasing the methanol-to-oil ratio 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 with 0.05 g of catalyst-improved conversion, peaking at 40.5% at the 1:6 ratio. However, using 0.1 g of catalyst further increased conversion, and the methanol ratio continued to influence positively esterification. These re-

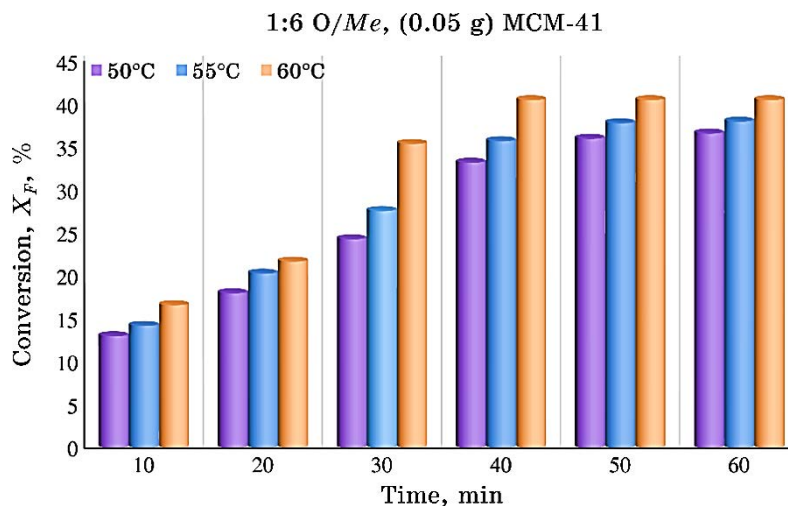


Fig. 4. Effect of reaction time and temperature on the conversion rate of the refined blend.

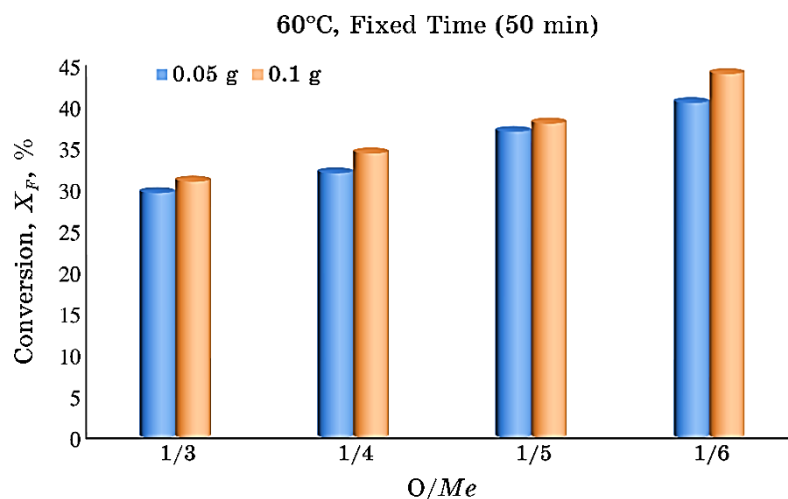


Fig. 5. Effect of methanol-to-oil ratio (M) and catalyst amount (A) on the conversion of the refined blend.

sults suggest that increasing both methanol and catalyst amounts enhances conversion as shown in Fig. 5.

3.4.3. Effect of the Methanol-to-Oil Ratio (M) and Temperature (T)

Figure 6 illustrates that increasing the methanol-to-oil ratio (M)

from 1:3 to 1:6 improves the conversion rate, especially when combined with higher temperatures.

At a 1:3 ratio and 60°C, the esterification yield for blend reached 31%, which is considered adequate given the low free fatty acid content, as the methanol was sufficient to convert most of the acids into ester. Further increases in the methanol ratio to 1:4 resulted in a rise in conversion, reaching the highest conversion at a 1:6 ratio and 60°C.

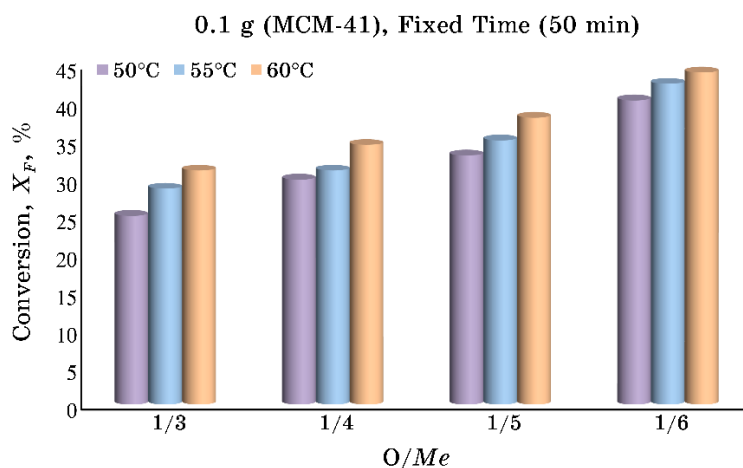


Fig. 6. Effect of methanol-to-oil ratio (M) and temperature (T) on the conversion of the refined blend.

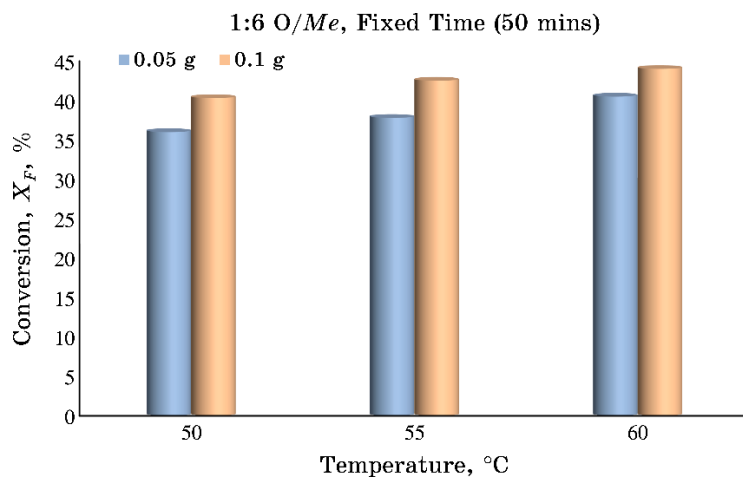


Fig. 7. Effect of catalyst amount (A) and temperature (T) on the conversion of the refined blend.

3.4.4. Effect of Catalyst Amount (A) and Temperature (T)

The effect of catalyst amount (A) and reaction temperature (T) on the conversion of free fatty acids (FFAs) to esters was investigated at a constant reaction time of 50 minutes and a methanol-to-oil ratio (M) of 1:6 for the blend. Figure 7 demonstrates that increasing the amount of MCM-41 catalyst from 0.05 g to 0.1 g enhances significantly the conversion, especially at higher temperatures. This improvement is due to the unique mesoporous structure of MCM-41, which provides a large surface area and numerous active sites, facilitating more effective interaction between the reactants. The high thermal stability of MCM-41 ensures efficient catalytic performance even at elevated temperatures, further boosting the conversion rate.

3.4.5. Effect of Methanol-to-Oil Ratio (M) and Reaction Time (D)

The impact of the methanol-to-oil ratio (M) and reaction time (D) on the conversion of free fatty acids (FFA) to esters was evaluated, maintaining a reaction temperature of 60°C and catalyst concentrations of 0.1 g for the refined blend. As shown in Fig. 8, the pure blend exhibited a notable increase in FFA conversion over time, reaching its maximum after 40 minutes and then stabilizing, indicating that equilibrium had been achieved. Increasing the methanol-to-oil ratio from 1:3 to 1:6 further enhanced conversion, consistent with Le Chatelier's principle, where higher reactant concentrations drive the reaction towards ester formation.

The MCM-41 catalyst plays a crucial role in enhancing the esterification reaction due to its mesoporous structure and high surface area, which provides a greater number of active sites for the reaction. The uniform pore structure facilitates improved interaction between the reactants and catalyst, enhancing the diffusion of reactants and products, and ultimately increasing the reaction efficiency and conversion rate without the need for excessive catalyst amounts.

3.4.6. Effect of Catalyst Amount (A) and Reaction Time (D)

The effect of MCM-41 catalyst amount (A) and reaction time (D) on free fatty acid conversion to esters was studied at 60°C with a molar ratio (M) of 1:6. Using 0.1 g of MCM-41 showed superior conversion efficiency, particularly during the first 30 minutes, compared to 0.05 g. This is attributed to the higher availability of active sites in 0.1 g, enhancing catalytic performance. After 40 minutes, conversion rates plateaued for both amounts, suggesting 0.1 g is opti-

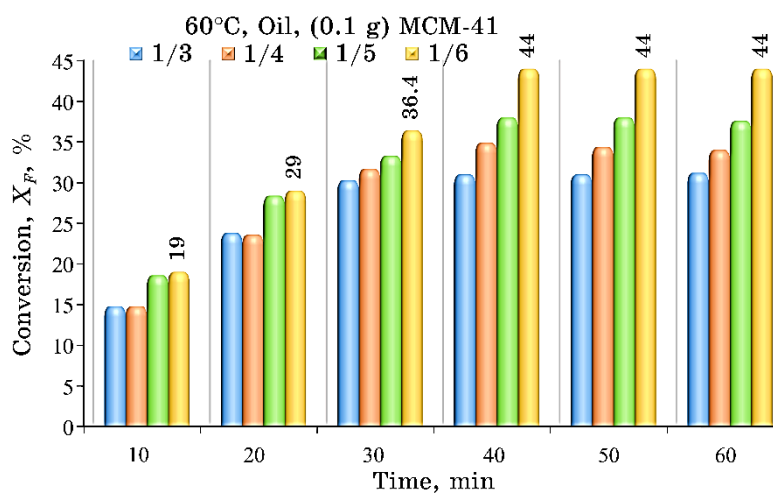


Fig. 8. Effect of the methanol-to-oil ratio (M) and reaction time (D) on the conversion of the refined blend (0.1 g of catalyst).

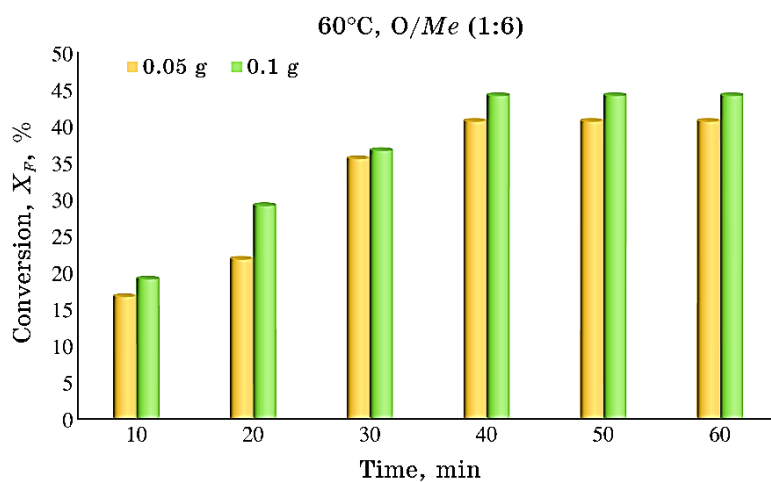


Fig. 9. Effect of catalyst amount (A) and reaction time (D) on the conversion of the refined blend.

mal for efficient esterification within a shorter reaction time, as shown in Fig. 9.

4. CONCLUSIONS

This study successfully prepared and characterized MCM-41, a mesoporous silica-based nanoparticle catalyst, achieving nanoscale di-

mensions 30–50 nm with a highly uniform structure. The catalyst superior properties, such as a large surface area and high thermal stability, significantly enhanced the esterification of free fatty acids in a refined blend of palm and cottonseed oils. Optimal biodiesel production was achieved under the following conditions: a methanol-to-oil molar ratio of 1:6, a catalyst amount of 0.1 g, a reaction temperature of 60°C, and a reaction time of 40 minutes. These findings highlight the potential of MCM-41 as a cost-effective and efficient catalyst for biodiesel production, contributing to the development of sustainable energy solutions.

5. HIGHLIGHTS

Successfully prepared MCM-41 with nanoscale dimensions (30–50 nm), confirmed by SEM and XRD analysis.

MCM-41 demonstrated superior catalytic performance, achieving high conversion rates in biodiesel production.

Identified optimal methanol-to-oil ratio (1:6), catalyst amount (0.1 g), and reaction time (40 minutes).

Highlighted MCM-41 potential for efficient, eco-friendly biodiesel production from refined oil blends.

Improved biodiesel properties by blending palm and cottonseed oils, enhancing both low-temperature flow and oxidative stability.

REFERENCES

1. Mingxin Guo, Weiping Song, and Jeremy Buhain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **42**, Iss. 20: 712 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013>
2. Donato A. G. Aranda, Rafael T. P. Santos, Neyda C. O. Tapanes, André Luis Dantas Ramos and Octavio Augusto C. Antunes, *Catal. Lett.*, **122**, Iss. 1–2: 20 (2008); <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9318-z>
3. Luqman Razzaq, Shahid Imran, Zahid Anwar, Muhammad Farooq, Muhammad Mujtaba Abbas, Haris Mehmood Khan, Tahir Asif, Muhammad Amjad, Manzoore Elahi M. Soudagar, Nabeel Shaukat, I. M. Rizwanul Fattah, and S. M. Ashrafur Rahman, *Energies*, **13**, Iss. 22: 5941 (2020); <https://doi.org/10.3390/en13225941>
4. G. Mutezo and J. Mulopo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **137**, Iss. 1: 1106091 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110609>
5. M. E. Borges and L. Díaz, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, Iss. 5: 2839 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>
6. Qian Zeng, Zhen Song, Hao Qin, Hongye Cheng, Lifang Chen, Ming Pan, Yi Heng, and Zhiwen Qi, *Catal. Today*, **339**: 113 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.052>
7. Shweta J. Malode, K. Keerthi Prabhu, Ronald J. Mascarenhas, Nagaraj P. Shetti, and Tejraj M. Aminabhavi, *Energy Conversion and Management*:

- X, **10**, Iss. 1: 100070 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100070>
8. Umer Rashid, Muhammad Ibrahim, Shahid Yasin, Robiah Yunus, Y. H. Taufiq-Yap, and Gerhard Knothe, *Ind. Crops Prod.*, **45**, Iss. 1: 355 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.039>
9. Kahraman Bozbas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**, Iss. 2: 542 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.06.001>
10. Matt Johnston and Tracey Holloway, *Environmental Science & Technology*, **41**, Iss. 23: 7967 (2007); <https://doi.org/10.1021/es062459k>
11. Venkatesh Mandari and Santhosh Kumar Devarai, *BioEnergy Res.*, **15**, Iss. 2: 935 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w>
12. Mohd Aznan Abdul Latif, Ahmad Anas Yusof, Ahmad Zaki Shukor, Farah Aqilah Habidi, Nur Fathiah Mohd Nor, Mohd Zaid Akop, Mohd Hafidzal mohd Hanafi, and Aiman Roslizar, *MATEC Web Conf.*, **90**: 01046 (2017); <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179001046>
13. Anton A. Kiss, Alexandre C. Dimian, and Gadi Rothenberg, *Energy Fuels*, **22**, Iss. 1: 598 (2008); <https://doi.org/10.1021/ef700265y>
14. Ayhan Demirbas, *Energy Convers. Manag.*, **50**, Iss. 1: 14 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>
15. S. N. Yusof, S. M. Basharie, N. A. Sidik, Y. Asako, and S. B. Mohamed, *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, **86**, Iss. 2: 136 (2021); <https://doi.org/10.37934/arfmts.86.2.136146>
16. Ahmad Abbaszaadeh, Barat Ghobadian, Mohammad Reza Omidkhah, and Gholamhassan Najafi, *Energy Convers. Manag.*, **63**: 138 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
17. Lay L. Myint and Mahmoud M. El-Halwagi, *Clean Technol. Environ. Policy*, **11**, Iss. 1: 263 (2009); <https://doi.org/10.1007/s10098-008-0156-5>
18. Ahmad Hafiidz Mohammad Fauzi, Nor Aishah Saidina Amin, and Ramli Mat, *Appl. Energy*, **114**: 809 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.011>
19. V. N. Ariharan, V. N. Meena Devi, and P. Nagendra Prasad, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, **4**, Iss. 2: 1336 (2013); [https://www.rjpbcs.com/pdf/2013_4\(2\)/\[145\].pdf](https://www.rjpbcs.com/pdf/2013_4(2)/[145].pdf)
20. N. Saifuddin, K. Aisswarya, Y. P. Juan, and P. Priatharsini, *J. Appl. Sci.*, **15**, Iss. 8: 1045 (2015); <https://doi.org/10.3923/jas.2015.1045.1058>
21. Ming Chai, Qingshi Tu, Mingming Lu, and Y. Jeffrey Yang, *Fuel Process. Technol.*, **125**, Iss. 1: 106 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.025>
22. T. Srinivasa Reddy and M. C. Santhosh Kumar, *Ceram. Int.*, **42**, Iss. 10: 12262 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.172>

PACS numbers: 81.16.Fg, 87.16.dm, 87.19.Ff, 87.19.lt, 87.19.R-, 87.19.xn, 87.85.G-

Вплив C₆₀-фуллеренів на рівень флюктуацій максимальної сили скорочення *musculus gastrocnemius* щурів за хронічної інтоксикації гліфосатом

О. М. Абрамчук¹, Д. М. Ноздренко², І. І. Бардадим²,
О. В. Кропива¹, К. І. Богуцька², Ю. І. Прилуцький²

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

Проаналізовано зміну рівня флюктуаційних коливань на фазі утримання максимальної сили у 10 послідовних безрелаксаційних скороченнях *musculus gastrocnemius* щурів за хронічної інтоксикації гліфосатом упродовж 15, 30 і 45 діб. Як терапевтичний засіб, використано щоденне пероральне введення C₆₀-фуллеренів у дозі 1 мг/кг ваги тварини упродовж тривалості експерименту. Використання C₆₀-фуллеренів як потужних антиоксидантів виявило значне зменшення вищевказаного біомеханічного маркера дисфункції м'яза; позитивний ефект склав від $35 \pm 2\%$ до $70 \pm 4\%$ порівняно з контролем. Одержані результати вказують на перспективність використання водорозчинних C₆₀-фуллеренів для відновлення скоротливої активності *musculus gastrocnemius* на тлі хронічної інтоксикації гліфосатом.

The change in the level of fluctuation vibrations in the phase of maintaining maximum force in 10 consecutive non-relaxation contractions of the *musculus gastrocnemius* of rats with chronic glyphosate intoxication for 15, 30 and 45 days is analysed. As a therapeutic agent, oral administration of C₆₀ fullerenes at a dose of 1 mg/kg of animal weight is used daily throughout the experiment. The use of C₆₀ fullerenes as powerful antioxidants reveals a significant decrease in the above-mentioned biomechanical marker of muscle dysfunction; the positive effect is from $35 \pm 2\%$ to $70 \pm 4\%$ compared to control. The results obtained indicate the prospects for the usage of water-soluble C₆₀ fullerenes for restoring contractile activity of the *musculus gastrocnemius* against the background of chronic glyphosate intoxication.

Ключові слова: C₆₀-фуллерен, *musculus gastrocnemius*, гліфосат, сила скорочення.

Key words: C₆₀ fullerene, *musculus gastrocnemius*, glyphosate, contraction force.

(Отримано 25 квітня 2025 р.)

1. ВСТУП

Аналіза даних щодо можливих патологічних станів або порушень фізіологічних функцій органів і тканин живих організмів за широкого використання пестицидів у сільському господарстві мають важливе значення для сучасної біомедицини. Застосування агрохімікатів на основі гліфосату зросло майже у 20 разів відтоді, як у 1996 році було дозволено використання генетично модифікованих культур, стійких до гліфосату [1]. Наразі вони становлять понад 60% світових запасів [2]. Таким чином, гліфосат залишається найбільш широко застосовуваним пестицидом упродовж останніх десятиліть.

Гліфосат використовують навіть за кілька днів до збору врожаю, внаслідок чого фіксується його високий вміст у зібраних продовольчих культурах [3]. Оскільки гліфосат має помірну стійкість і рухливість, його вміст також зростає у поверхневих і підземних водах, що збільшує потенційні шляхи отруєння тварин і людей [4]. Більшість препаратів на основі гліфосату, особливо для домашніх господарств, містять відносно низькі його концентрації і тому ризик гострої інтоксикації є мінімальним [5]. Однак хронічне потрапляння гліфосату в організм викликає негативні (патологічні) наслідки, які потребують системної аналізи [6].

Механізми токсичності препаратів на основі гліфосату доволі складні. Вважають, що одним з головних чинників виникнення патологічних станів за його хронічного застосування є окисний стрес [7].

Лікування отруєнь гліфосатом відбувається симптоматично і є довготривалим [8, 9]. І, нарешті, результати досліджень [10, 11] також свідчать про те, що гліфосат викликає патологічні зміни у структурі та функціонуванні м'язової тканини.

Біосумісні, нетоксичні та водорозчинні C₆₀-фуллерени [12, 13] здатні ефективно захоплювати й інактивувати вільні радикали у системах *in vitro* та *in vivo* [14]. У попередніх роботах [15, 16] показано, що застосування C₆₀-фуллеренів за ініціації м'язових патологій різної генези веде до значних позитивних терапевтичних ефектів. З огляду на те, що отруєння сполуками гліфосату

викликає летальність до 20% і наразі відсутній ефективний антидот до нього, метою цієї роботи було оцінити терапевтичну дію C₆₀-фуллеренів як потужних антиоксидантів на розвиток патологічних станів у скелетному м'язі щурів, спричинених хронічною інтоксикацією гліфосатом.

2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання водного розчину C₆₀-фуллеренів (C₆₀-ФВР) був використаний метод, заснований на переведенні цих вуглецевих наноструктур з толуолу у воду за дії ультразвуку [17]. Одержаний C₆₀-ФВР є типовим колоїдом, що містить як поодинокі молекули C₆₀ ($\approx 0,7$ нм), так і їхні наноагрегати розміром у 1,2–100 нм [18].

Експерименти проводили на 30 щурах-самцях лінії Wistar віком у 2 місяці вагою у 150 ± 5 г. Протокол дослідження з урахуванням наявних біоетичних норм і наукових стандартів щодо проведення наукового дослідження із залученням лабораторних тварин був затверджений Комітетом з біоетики наукових досліджень Київського національного університету імені Тараса Шевченка (протокол від 30 липня 2024 року № 4).

Анестезію тварин здійснювали внутрішньочеревинним введенням золетилу (40 мг/кг).

У дистальній частині *musculus gastrocnemius* щура упоперек перерізали сухожильну частину, яку приєднували до датчиків мірювання сили тензометричної установки. Стимуляцію відповідних еферентів здійснювали через платинові електроди електричними імпульсами тривалістю у 2 мс. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз здійснювали за допомогою системи механостимуляторів [19].

Гліфосат упродовж 15, 30 і 45 діб у дозі 100 мкг/кг ваги тварини вводили перорально за допомогою металевого катетера. Тваринам контрольної групи вводили еквівалентний об'єм дистильованої води. C₆₀-ФВР у дозі 1 мг/кг ваги тварини вводили перорально відразу після застосування пестициду. Обрана доза ґрунтується на експериментально встановлених даних, які виявили високу позитивну терапевтичну дію C₆₀-фуллеренів на моделях *in vivo* [13, 14].

Статистичну обробку результатів мірювання проводили методами варіаційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 9.4. Дані представлено як середнє значення $\pm$ SEM для кожної групи. Відмінності між експериментальними групами було виявлено за допомогою однофакторної дисперсійної аналізи (ANOVA) з подальшим тестом множинного порівняння Бонферроні. Значущими вважалися значення ймовірності $p < 0,05$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одним з головних чинників, що визначає неспроможність м'яза виконувати точномірні позиційні рухи, є рівень флюктуаційних коливань на фазі утримання максимальної сили його скорочення [20]. Показано, що за отруєння важкими металами [21] та пестицидами [22] цей біомеханічний маркер має тенденцію до зростання, сприяючи таким чином виникненню треморних реакцій активного м'яза.

На рисунку 1 представлено механограми силової відповіді 10 послідовних безрелаксаційних скорочень *musculus gastrocnemius* після 15, 30 і 45 діб вживання гліфосату та гліфосату разом із C_{60} -ФВР.

На 15 добу хронічного введення гліфосату рівень флюктуаційних коливань зростав від $0,24 \pm 0,01$ Н на першому скороченні до $0,29 \pm 0,01$ Н на десятому (у контролі — $0,22 \pm 0,01$ Н). Використання C_{60} -ФВР зменшувало ці значення до $0,22 \pm 0,01$ Н і $0,26 \pm 0,01$ Н відповідно. Отже, позитивний ефект склав $(35-40) \pm 2\%$ порівняно з групою *гліфосат* (рис. 2).

Після 30 діб хронічного вживання гліфосату рівень флюктуаційних коливань істотно збільшувався і складав $0,26 \pm 0,01$ Н на першому скороченні та $0,34 \pm 0,02$ Н на десятому. Використання

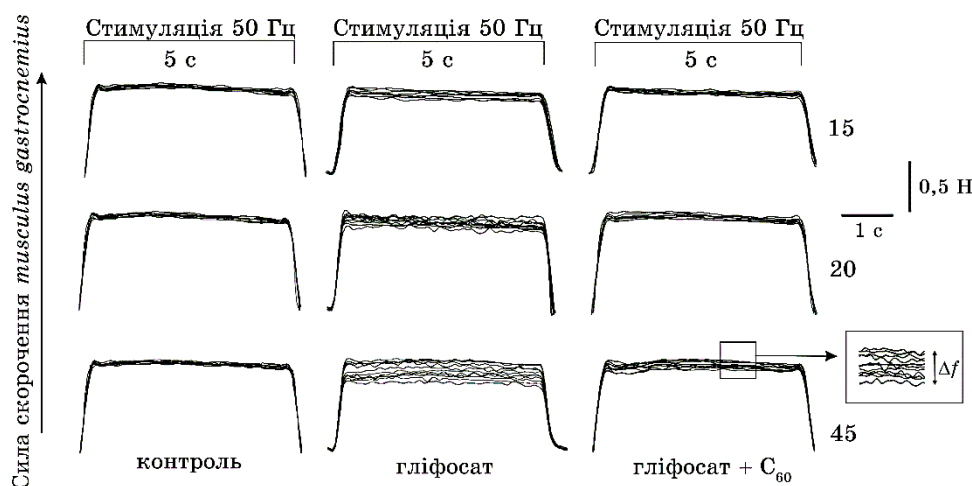


Рис. 1. Криві генерації сили 10 послідовних безрелаксаційних скорочень *musculus gastrocnemius* щурів, викликані стимуляційним пулом частотою у 50 Гц, у контролі, після хронічної інтоксикації гліфосатом і вживання гліфосату разом із C_{60} -ФВР (гліфосат + C_{60}) упродовж 15, 30 і 45 діб; Δf — рівень флюктуаційних коливань на фазі утримання максимальної сили скорочення м'яза.¹

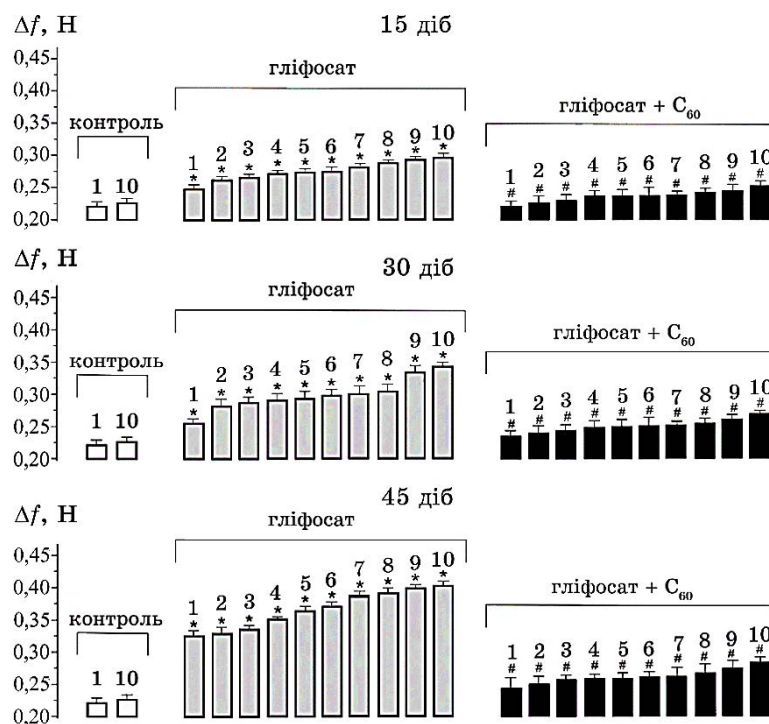


Рис. 2. Рівень флюктуаційних коливань на фазі утримання максимальної сили для 10 (1, 2, 3, ..., 10) послідовних безрелаксаційних скорочень *musculus gastrocnemius* щурів у контролі, після хронічної інтоксикації гліфосатом і вживання гліфосату разом із C₆₀-ФВР (гліфосат + C₆₀) упродовж 15, 30 і 45 дiб; * $p < 0,05$ відносно групи контроль, # $p < 0,05$ відносно групи гліфосат.²

C₆₀-ФВР зменшувало ці показники, які становили $0,23 \pm 0,01$ Н і $0,27 \pm 0,01$ Н відповідно. Отже, позитивний ефект склав $(55-60) \pm 3\%$.

45-добове використання гліфосату додатково збільшило рівень флюктуаційних коливань, який склав $0,33 \pm 0,02$ Н і $0,41 \pm 0,02$ Н відповідно. Важливо зазначити, що у цьому випадку рівень треморних реакцій на фазі утримання максимальної сили скорочення м'яза становив понад $30 \pm 2\%$ від контролю. Використання C₆₀-ФВР значно зменшувало величину цього біомеханічного маркера, рівень якого складав $0,24 \pm 0,01$ Н і $0,26 \pm 0,01$ Н відповідно. Отже, позитивний ефект — понад $70 \pm 4\%$.

Зменшення силової відповіді м'яза і, як наслідок, поява флюктуаційних коливань на фазі максимальної генерації сили його скорочення за гліфосатного отруєння можна пояснити порушенням енергетичного обміну. Так, у дослідженні [23] автори проде-

монстрували, що висока доза сполук на основі гліфосату призводила до значного пониження енергетичного запасу в м'язах. Також виявлено негативний вплив їх на ЦНС щурів, зокрема на мотонейронну активність, синтезу нейротрансмітерів, які регулюють рухову активність і сприяють виникненню гладкого тетанічного скорочення м'яза [24].

4. ВИСНОВКИ

Отже, зафіксований значний позитивний терапевтичний ефект водорозчинних C₆₀-фуллеренів може бути пов'язаний з їхніми антиоксидантними властивостями, які зменшують ступінь пошкодження мембран міоцитів. Це вказує на перспективність використання їх для відновлення скоротливої активності скелетних м'язів на тлі хронічної інтоксикації пестицидами, що потребує подальших доклінічних досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. M. Benbrook, *Environmental Sciences Europe*, **28**, No. 1: 3 (2016); <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0070-0>
2. A. B. Appleby, J. P. Reganold, and L. A. Carpenter-Boggs, *Pest Management Science*, **81**, Iss. 6: 3391 (2025); <https://doi.org/10.1002/ps.8711>
3. *Global Status of Commercialized Biotech/GM Crops*, 2016, No. 52 (2016); <https://www.isaaa.org/resources/publications/briefs/52/download/isaaa-brief-52-2016.pdf>
4. C. M. Benbrook, *Environmental Sciences Europe*, **24**: 24 (2012); <https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-24>
5. P. J. Christoffoleti, A. J. B. Galli, S. J. P. Carvalho, M. S. Moreira, M. Nicolai, L. L. Foloni, B. A. B. Martins, and D. N. Ribeiro, *Pest Management Science*, **64**, No. 4: 422 (2008); <https://doi.org/10.1002/ps.1560>
6. B. R. Bloem and T. A. Boonstra, *Lancet Planetary Health*, **7**, No. 12: e948 (2023); [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(23\)00255-3](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(23)00255-3)
7. S. Ruuskanen, M. J. Rainio, C. Gymez-Gallego, O. Selenius, S. Salminen, M. Carmen Collado, K. Saikkonen, I. Saloniemi, and M. Helander, *Environmental Pollution*, **266**, Pt. 1: 115108 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115108>
8. S. M. Bradberry, A. T. Proudfoot, and J. A. Vale, *Toxicological Reviews*, **23**, No. 3: 159 (2024); <https://doi.org/10.2165/00139709-200423030-00003>
9. D. S. Thakur, R. Khot, P. P. Joshi, M. Pandharipande, and K. Nagpure, *Toxicology International*, **21**, No. 3: 328 (2014); <https://doi.org/10.4103/0971-6580.155389>
10. D. M. Nozdrenko, L. V. Korchinska, and V. M. Soroca, *The Ukrainian Biochemical Journal*, **87**, No. 4: 63 (2015) (in Ukrainian).
11. A. Barbosa, M. F. Zazula, M. Campos de Oliveira, J. L. Teleken, R. M. Costa, M. Lucia Bonfleur, and M. M. Torrejais, *The Anatomical Rec-*

- ord, **305**, No. 11: 3307 (2022); <https://doi.org/10.1002/ar.24922>
12. S. V. Prylutska, S. V. Politenkova, K. S. Afanasieva, V. F. Korolovych, K. I. Bogutska, A. V. Sivolob, L. M. Skivka, M. P. Evstigneev, V. V. Kostjukov, Yu. I. Prylutsky, and U. Ritter, *The Beilstein Journal of Nanotechnology*, **8**: 1494 (2017); <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.149>
 13. T. Halenova, N. Raksha, O. Savchuk, L. Ostapchenko, Yu. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *BioNanoScience*, **10**, No. 2: 721 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00762-w>
 14. C. A. Ferreira, D. Ni, Z. T. Rosenkrans, and W. Cai, *Nano Research*, **11**: 4955 (2018); <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2092-y>
 15. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutsky, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziologichnyi Zhurnal*, **61**, No. 2: 48 (2015); <https://doi.org/10.15407/fz61.02.048>
 16. D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca, K. I. Bogutska, N. E. Nuryshchenko, Yu. I. Prylutsky, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 1: 205 (2020) (in Russian); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205>
 17. A. P. Burlaka, E. P. Sidorik, S. V. Prylutska, O. P. Matyshevska, A. A. Golub, Yu. I. Prylutsky, and P. Scharff, *Experimental Oncology*, **26**, No. 4: 326 (2004).
 18. Yu. I. Prylutsky, V. V. Cherepanov, M. P. Evstigneev, O. A. Kyzyma, V. I. Petrenko, V. I. Styopkin, L. A. Bulavin, N. A. Davidenko, D. Wyrzykowski, A. Wozniowiczka, J. Piosik, R. Kaźmierkiewicz, and U. Ritter, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, No. 39: 26084 (2015).
 19. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomedical Research*, **29**, Iss. 19: 3629 (2018); <https://doi.org/10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055>
 20. D. N. Nozdrenko and K. I. Bogutska, *Biopolymers and Cell*, **21**, No. 3: 283 (2005) (in Russian); <https://doi.org/10.7124/bc.0006F3>
 21. K. I. Bohuts'ka, Iu. I. Pryluts'kyi, and D. M. Nozdrenko, *Fiziologichnyi Zhurnal*, **60**, No. 1: 91 (2014) (in Ukrainian).
 22. D. M. Nozdrenko, M. S. Miroshnychenko, V. M. Soroca, L. V. Korchinska, and D. O. Zavodovskiy, *The Ukrainian Biochemical Journal*, **88**, No. 2: 82 (2016); <https://doi.org/10.15407/ubj88.02.082>
 23. R. J. Menéndez-Helman, L. A. Miranda, M. Dos Santos Afonso, and A. Salibián, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **114**: 157 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.014>
 24. C. E. Gallegos, M. Bartos, C. Bras, F. Gumilar, M. C. Antonelli, and A. Minetti, *Neurotoxicology*, **53**: 20 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2015.11.015>

¹Lesya Ukrainka Volyn National University,
13, Volya Ave.,
UA-43025 Lutsk, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Force generation curves of 10 consecutive non-relaxation contractions of the rat *musculus gastrocnemius* induced by a 50 Hz stimulation pool, in control, after chronic intoxication with glyphosate and use of glyphosate together with C₆₀-FAS (glyphosate + C₆₀) for 15,

30 and 45 days; Δf —the level of fluctuation vibrations in the phase of maintaining maximum force of muscle contraction.

² **Fig. 2.** The level of fluctuation vibrations in the phase of maintaining maximum force for 10 (1, 2, 3, ..., 10) consecutive non-relaxation contractions of the rat *musculus gastrocnemius* in control, after chronic intoxication with glyphosate and use of glyphosate together with C₆₀-FAS (glyphosate + C₆₀) for 15, 30 and 45 days; * $p < 0.05$ relative to the control group, # $p < 0.05$ relative to the glyphosate group.

PACS numbers: 82.70.Dd, 87.19.rh, 87.19.xb, 87.19.xd, 87.19.xg, 87.23.Cc, 87.85.Rs

Композиція наносрібла та молочної кислоти для проведення дезінфекції на птахівничих підприємствах

М. Д. Кучерук¹, Д. А. Засєкін², Р. О. Димко², С. Г. Ліщук¹, І. О. Чорний¹

¹ЗВО «Подільський державний університет»,
вул. Шевченка, 12,

32316 Кам'янець-Подільський, Україна

²Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв оборони, 15,
03041 Київ, Україна

У статті наведено результати випробування розробленого препарату, що являє собою комбінацію речовин з різними хемічними властивостями та дією. До складу препарату входять наступні діючі речовини: молочна кислота — 15%, колоїдний розчин ультрадисперсних частинок срібла — 0,2%, вода — 84,8%. Його ефективність випробувано на різного типу поверхнях об'єктів, визначено оптимальний час експозиції та методи оброблень. Проведено визначення токсичності дезінфікувального засобу експрес-методом встановлення максимально допустимого рівня робочих розчинів засобу за показниками життєдіяльності інфузорій *Tetrahymena pyriformis*. Встановлено бактерицидну активність дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти щодо тест-культур *E. coli* та *S. aureus* на тест-об'єктах. Проведеними дослідженнями встановлено бактерицидні властивості засобу за різних концентрацій та експозицій. Дезінфікувальний засіб на основі молочної кислоти та колоїдного розчину наночастинок срібла застосовують у птахівництві, оскільки до його складу входять речовини, що природнім чином регулюють чисельність мікрофлори. Вказаний дезінфектант доцільно застосовувати для ефективної дезінфекції та санації технологічних і виробничих птахівничих приміщень, системи водопостачання та напування птиці, інвентарю, обладнання, а також повітря, підстилки, поверхонь тощо. Наведено методи проведення дезінфекції приміщень і системи водопостачання у птахівництві розробленим засобом на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти. Вказаний засіб є безпечним для тварин; про це свідчать дослідження, проведені на одноклітинних організмах, що дає змогу широко застосовувати його у виробничих умовах для проведення дезінфекції приміщень, обладнання, інвентаря птахівничого господарства.

The article presents the results of research on the development and application of a disinfectant based on silver nanoparticles and lactic acid in poultry farming. The relevance of the study is due to the growing need for effective and safe disinfectants, which ensure high veterinary and sanitary conditions in modern animal husbandry. The antimicrobial properties of silver nanoparticles are enhanced by the synergistic action with lactic acid, which allows for a broad spectrum of activity against pathogenic microorganisms, including antibiotic-resistant strains. The work describes the mechanism of action of the proposed composition, including the destruction of cell membranes of bacteria and the disruption of their vital functions. The technology of obtaining silver nanoparticles is briefly outlined, as well as the optimal concentrations of the components in the disinfectant. Particular attention is paid to the results of testing the preparation in poultry farms, where a significant reduction in microbial contamination of surfaces, equipment, and air in poultry houses is observed. The safety of the agent for animals and the environment is also confirmed. The obtained data testify to the effectiveness of the developed disinfectant for use in veterinary practice, particularly, in the poultry industry. It has the potential to become an alternative to traditional chemical disinfectants, contributing to the improvement of biosafety in farms and the prevention of the spread of infectious diseases.

Ключові слова: наночастинки срібла, молочна кислота, дезінфікувальний засіб, антимікробна активність, птахівництво, ветеринарна медицина, дезінфекція, безпека тварин, агропромисловість, антисептичні властивості.

Key words: silver nanoparticles, lactic acid, disinfectant, antimicrobial activity, poultry farming, veterinary medicine, disinfection, animal safety, agro-industry, antiseptic power.

(Отримано 19 травня 2025 р.; після доопрацювання — 7 червня 2025 р.)

1. ВСТУП

Сучасні підходи щодо дезінфекції у птахівництві: ефективність, безпечність і технологічні аспекти. Птахівництво як одна з провідних і високорентабельних галузей тваринництва характеризується високою динамікою розвитку та потребує постійного удосконалення системи біозахисту. Одним із ключових напрямів є оновлення асортименту дезінфекційних засобів у зв'язку з поширенням резистентності мікроорганізмів до традиційних антимікробних препаратів. Ефективна профілактика інфекційних захворювань птиці та захист здоров'я населення потребують застосування сучасних дезінфікувальних засобів, щодо яких чутливі основні патогенні мікроорганізми [1, 4]. Це забезпечує належний рівень ветеринарно-санітарного благополуччя на птахівничих підприємствах.

Багато з дезінфектантів, що використовувалися раніше, є морально застарілими, малоефективними або екологічно небезпечними. Під час вибору дезінфекційних засобів доцільно враховувати їхній спектр антимікробної дії, агресивність щодо матеріалів, стабільність під час зберігання та транспортування [2, 5]. Не менш важливою є екологічна безпечність засобів, що використовуються, оскільки потрапляння шкідливих хімічних компонентів у навколишнє середовище може мати негативні наслідки. Дезінфектанти нового покоління мають поєднувати ефективність щодо збудників хвороб із відповідністю екологічним вимогам [5].

Використання нанотехнологій у розробці нових дезінфікувальних засобів є перспективним напрямом підвищення ефективності біобезпеки. Аерозольний метод дезінфекції має низку переваг, зокрема здатність забезпечити глибоке проникнення дезінфікувальних частинок у важкодоступні зони приміщення. Подрібнення робочого розчину до найдрібніших частинок значно збільшує площу активної поверхні, що сприяє підвищенню хімічної активності речовини та зменшенню її витрат. Крім того, застосування аерозольного розпорошення уможливорює оптимізувати витрати на воду, її нагрівання та приготування розчинів.

Характер взаємочину дезінфікувальної речовини з бактеріальною клітиною визначається хімічною природою препарату та властивостями збудника [1, 3]. Зменшення розміру аерозольних частинок знижує необхідну дозу дезінфектанта, а введення срібла у формі наночастинок додатково підвищує площу контакту з мікроорганізмами, що підсилює дезінфекційний ефект.

Для проведення дезінфекції повітря у присутності птиці необхідно використовувати засоби, що не є токсичними, не подразнюють слизові оболонки, не мають різкого запаху, не викликають корозію, не є легкозаймистими, добре розчиняються у воді та не забарвлюють оброблювані поверхні [7].

Якість питної води є визначальним чинником у забезпеченні здоров'я птиці, оскільки вода бере участь у більшості фізіологічних процесів. Птах споживає води більше, ніж сухої речовини корму; тому наявність у воді патогенних мікроорганізмів чи біоплівки, що утворюються у водопровідних системах, є значним ризиком для здоров'я поголів'я. Санітарне обробляння систем напування має бути регулярним і ефективним. Для видалення органічних забруднень, біоплівки і мінеральних відкладень доцільно використовувати розчини органічних кислот чи їхніх солей.

Через непрозорість елементів систем подачі води часто неможливо візуально оцінити рівень забруднення; тому після завершення кожного технологічного циклу потрібно проводити очищення, миття та дезінфекцію систем. Низька якість води може призвести до розвитку як інфекційних, так і незаразних захво-

рювань птиці. На державному рівні безпечність питної води регулюється законодавчими актами, зокрема Законами України «Про питну воду та питне водопостачання», «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів», а також директивами ЄС та відповідними державними стандартами (наприклад ДСТУ 7525:2014).

Системна санація водопровідних мереж — важливий компонент ветеринарно-санітарної профілактики у птахівництві. У практиці використовуються різні типи дезінфекції: профілактична, поточна та вимушена. Ефективність довели генератори холодного та гарячого туману. Перші генерують частинки розміром у 10–20 мкм і можуть використовуватись у присутності тварин, тоді як гарячий туман утворює частинки розміром у 0,5–2,0 мкм, що забезпечує глибше проникнення в середовище [6].

Оптимізація дезінфекційних заходів передбачає впровадження нових методичних підходів до створення дезінфектантів на основі органічних кислот і нанорозмірного колоїдного срібла. Застосування таких засобів в аерозольній формі за допомогою генераторів типу Hurricane або Smart Fog дасть змогу ефективно реалізувати профілактичну, поточну та завершальну дезінфекцію на об'єктах птахівництва, підвищуючи загальну ефективність ветеринарно-санітарних заходів.

Діючі речовини дезінфектанту — срібло та молочна кислота.

Срібло. Сьогодні наночастинки срібла знаходять широке застосування у санітарно-гігієнічних заходах на агропромислових підприємствах. Їх ефективно використовують для очищення води, дезінфекції трубопроводів, фільтраційних систем, вентиляційного обладнання, а також у птахофабриках і на підприємствах переробки тваринницької продукції. Розчини наночастинок срібла успішно застосовують для знезараження стічних вод; вони мають тривалу антисептичну дію, що уможливлює зберігати воду без зміни її якості до пів року та більше [4].

Антимікробні властивості срібла відомі людству ще з давніх часів. Сучасні технології дають змогу одержувати препарати срібла з використанням електролітичного методу, який є екологічно безпечним. Завдяки цьому вдається уникнути побічних ефектів і токсичності, властивих багатьом хемічним препаратам. Водночас срібло стимулює імунну відповідь, нормалізує обмін речовин і поліпшує загальний фізіологічний стан організму.

Срібло — мікроелемент, що бере участь у функціонуванні ендокринної системи, головного мозку, печінки й опорно-рухового апарату. Його позитивний вплив на біохемічні процеси в організмі відзначається за концентрацій у 0,05–0,1 мг/л [2, 4].

Особливі властивості наночастинок, зокрема їхній малий розмір і велика питома поверхня, посилюють антибактеріальну ак-

тивність срібла. Це уможливлює досягати антисептичного ефекту навіть із використанням дуже малих доз, що робить такі розчини екологічно безпечнішими за більшість відомих біоцидів. Наночастинки срібла ефективно знищують понад 1000 видів патогенних мікроорганізмів, включаючи віруси та грибки [3].

Колоїдне срібло — це суспензія наночастинок у демінералізованих або дейонізованих воді, одержана електролізою. Основна форма — маточний розчин з концентрацією у 200 мг/л; для практичного застосування використовують 1%-розчин [6].

Антимікробна дія срібла реалізується через його вплив на ферменти, білки та мембранні структури мікроорганізмів, що приводить до порушення життєдіяльності клітин [2]. Речовина активно використовується у медицині: її вводять внутрішньовенно під час лікування запальних, інфекційних та аутоімунних захворювань, застосовують перорально за гастроентерологічних патологій. Водночас не порушується симбіотична мікрофлора, а ризик дисбактеріозу відсутній [1].

Зовнішньо препарати срібла застосовуються для лікування ран, опіків і венеричних захворювань. Колоїдне срібло стимулює імунітет, поліпшує репаративні процеси, позитивно впливає на формулу крові й активізує обмін речовин. Воно також посилює фагоцитарну активність і здатність імунних клітин до боротьби з патогенами [1].

Йони Ag ефективні проти вірусів віспи, грипу, ентеровірусів, аденовірусів і навіть ВІЛ, особливо у вигляді наночастинок розміром у 1–10 нм, що підтверджено експериментами *in vitro* [2].

Встановлено, що патогенні мікроорганізми значно чутливіші до срібла, ніж нормальна мікрофлора; тому в допустимих дозах срібло не шкодить симбіонтам. Цей факт зумовлює ефективність препаратів срібла під час лікування дисбактеріозів, а також для резистентності мікроорганізмів до антибіотиків [5, 6].

Срібло має антимікробну активність щодо таких збудників як *Staphylococcus aureus*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* — бактерій, що часто зустрічаються у ветеринарній практиці. Причому його ефективність у деяких випадках перевищує дію антибіотиків [2].

Таким чином, розчини наночастинок срібла — це перспективний, ефективний і безпечний інструмент для широкого застосування в аграрному секторі України.

Молочна кислота. Молочна кислота є природнім, нетоксичним і результативним засобом, який широко використовується у ветеринарній практиці. Її одержують шляхом ферментації рослинної сировини з додаванням цукру та подальшим очищенням. Препарат виконує функції консерванту, підкислювача, дезінфектанту та стимулятора продуктивності [9].

Це одна з найпоширеніших органічних кислот, яку застосовують для дезінфекції повітря, приміщень, обладнання й інвентаря у тваринництві та птахівництві. Вона також використовується для санітарного оброблення комбікормових цехів, складів, силосів і транспортних засобів.

З метою дезінфекції повітря в присутності птиці за спалахів пулорозу, тифу, холери, мікоплазмозу тощо використовують 20%-розчин кислоти у вигляді аерозолу (15–20 мл/мі, експозиція — 30–45 хв.) [8].

Антимікробна дія молочної кислоти реалізується як безпосередньо, так і опосередковано. Прямий ефект включає знищення бактерій і грибків, тоді як опосередкований пов'язаний з пониженням рН середовища, що пригнічує розвиток патогенної мікрофлори.

Механізм дії молочної кислоти полягає в порушенні клітинного метаболізму бактерій, пониженні енергетичного потенціалу, руйнуванні клітинної мембрани та нагромадженні токсичних йонів всередині клітини.

Опосередкована дія, зумовлена пониженням рН (за показників нижче 4,5), значно пригнічує ріст грамнегативних бактерій, тоді як грампозитивні (включаючи молочнокислі) у таких умовах, навпаки, отримують перевагу [10].

Важливо підкреслити, що, на відміну від антибіотиків, використання молочної кислоти не приводить до формування стійкості патогенів. Саме тому її активно використовують як альтернативу антибіотикотерапії у ветеринарії.

2. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

2.1. Характеристика дезінфікувального засобу

Склад препарату. Дезінфікувальний засіб являє собою комплекс речовин з різними хемічними властивостями та дією. До складу препарату входять наступні діючі речовини: молочна кислота — 15%, колоїдний розчин ультрадисперсних частинок срібла (концентрація срібла — 0,2 мг/л) — 0,2%, вода — 84,8%.

Ультрадисперсні частинки срібла одержано у воді методом плазмоерозійного диспергування гранул срібла із застосуванням примусової вібраційної активації їх. Максимальні розміри окремих частинок дисперсної фази досліджуваних гідрозолів не перевищують 50 нм. Розподіл частинок за розмірами визначався методом зворотнього розсіювання на аналізаторі Zetasizer Nano ZS компанії *Malvern Instruments Ltd.*

Розподіл частинок є одномодальним, ймовірно, логаритмічно-нормальним із середнім значенням, що явно не перевищує 10 нм.

Слід також зазначити, що ці ультрадисперсні частинки мають схильність до агрегації, що, у разі відсутності спеціальних заходів стабілізації, знижує стійкість гідрозолів до седиментації. Відомі методи підвищення стійкості до осідання включають додавання органічних (наприклад желатин) або неорганічних (наприклад KCl, NaCl) речовин [1].

У нашому випадку обидва ці варіанти є неприйнятними: органічні домішки можуть слугувати живильним середовищем для мікроорганізмів, знижуючи антимікробну активність препарату, а істотні зміни йонного складу дисперсного середовища можуть зробити воду непридатною для подальшого використання.

Одержані нами срібні гідрозолі, виготовлені без застосування стабілізаторів, зберігали стійкість до осідання в лабораторних умовах упродовж 6 місяців [10].

Для досліджень використовувався свіжий (не більше ніж 20 діб з моменту отримання) гідрозоль срібла, одержаний методом плазмоерозії, який безпосередньо перед дослідом розводився стерильною дистильованою водою до робочої концентрації срібла у 0,2 мг/л. Вміст срібла визначали методом атомно-абсорбційної аналізи.

Суміш розчину наночастинок срібла та молочної кислоти як дезінфікувальний засіб можна віднести до категорії засобів з антимікробною дією проти грампозитивних і грамнегативних бактеріальних форм і вірусів; характеризується довгостроковим терміном придатності.

Фармацевтична форма — прозора рідина світло-сірого кольору. Допускається наявність опалесценції й осаду, що не впливає на дезінфікувальні властивості засобу.

Розкладання. Легко біорозкладається.

Протипоказання. Немає.

Спеціальні застереження. Обробляння засобом проводять у закритому приміщенні, обладнаному припливно-витяжною вентиляцією. Термін придатності робочого розчину після розведення — 12 годин.

З метою дезінфекції робочі розчини готують у скляних або пластмасових місткостях шляхом додавання різних доз засобу до водопровідної води кімнатної температури. Обробляння можна проводити різними способами: промиванням, змочуванням, зануренням, протиранням, обприскуванням, зрошенням. Підходить для поточної санації водогонів і напувалок у присутності птиці.

Для приготування розчинів необхідної концентрації змішують об'єми складників, зазначені у табл. 1.

Застосування. Дезінфекцію розробленим засобом проводять вологим (протирання, занурення, замочування) й аерозольним (зрошення) методами. Поверхні у приміщеннях (підлога, стіни

ТАБЛИЦЯ 1. Приготування робочих розчинів засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти.¹

Концентрація розчину (%) за засобом	Кількість інгредієнтів (мл), необхідна для приготування:	
	1 л робочого розчину	
	Засіб	Вода
0,1	1,0	999,0
0,3	3,0	997,0
0,5	5,0	995,0
1,0	10,0	990,0
2,0	20,0	980,0
3,0	30,0	970,0

тощо), поверхні приладів, устаткування змочують відповідним розчином дезінфекційного засобу або зрошують із гідропульта, розпорошувача тощо. Ефективним є використання генераторів холодного та гарячого туману, що здійснюють автоматичне розпорошення найдрібніших частинок аерозолі. Гумові килимки можна знезаражувати способом занурення, також дезінфектант використовують для наповнення дезкилимків. Системи напування та водогонів дезінфікують промиванням.

Для профілактичної та вимушеної дезінфекції препарат застосовують у вигляді розчинів різної концентрації:

- 0,25% — для санації обладнання, інкубаторів, для очистки гідросистем, годівниць і напувалок для тварин;
- 0,25–0,5% — для вологої дезінфекції у разі бактеріальних і вірусних інфекцій, асептичного прибирання торговельних, лабораторних, м'ясопереробних приміщень (поверхню підлоги, стін), приладів, інвентарю, холодильників, транспортних засобів, планової дезінфекції під час санітарно-технологічних процесів у тваринницьких приміщеннях;
- 0,5% — для профілактичної дезінфекції приміщень та інвентарю в присутності тварин і птиці, оброблення інкубаційних яєць;
- 0,5–1,0% — для аерозольної дезінфекції у разі бактеріальних і вірусних інфекцій;
- 0,5–1,0% — для дезінфекції місць утримання хворих тварин і птиці;
- 1,0–2,5% — для дезінфекції у разі грибкових інфекцій.

Застосування препарату. Перед дезінфекцією поверхні виробничих, санітарно-побутових і підсобних приміщень (стіни, підлогу, підвіконня, двері, стелі тощо) механічно очищають і промивають із застосуванням мийних засобів для видалення наявних білково-жирових забруднень. Перед використанням засобу наріст

плісневих колоній, що утворився на стінах і стелях, видаляється механічно.

Ретельність проведення вищевказаних операцій визначає подальшу ефективність дії препарату.

Після повного видалення залишків миючого розчину водопровідною водою проводять дезінфекцію устаткування та поверхонь приміщення відповідно до вказівок, викладених у табл. 2–4.

ТАБЛИЦЯ 2. Режими дезінфекції засобом на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти для знезараження бактеріальної мікрофлори на поверхнях об'єктів різних типів.²

Об'єкти дезінфекції	Концентрація робочого розчину за діючою речовиною, %	Експозиція, хв.	Спосіб дезінфекції
Санация обладнання, інкубаторів, очистка гідросистем, годівниць і напувалок для тварин, ніпельних систем напування	0,25–0,5	180	Занурення або зрошення, холодний туман, гарячий туман
Поверхні у приміщеннях (підлога, стеля, стіни, двері, меблі з пластику, кахель, миючі фарбовані поверхні, оброблене дерево тощо)	1–1,5	60	Занурення, протирання з дезрозчином, зрошення, холодний туман, гарячий туман
	0,25	180	
Профілактичні дезінфекції приміщень та інвентарю в присутності тварин і птиці	0,5	60	Протирання та зрошення
	0,25	180	
Для вологої дезінфекції у разі бактеріальних інфекцій, асептичне прибирання торговельних, м'ясопереробних, лабораторних приміщень (поверхні підлоги, стін), приладів, інвентарю, апаратів, предметів догляду за тваринами, інше устаткування, холодильників, транспортних засобів, планові дезінфекції	0,5	60	Очищення з дезрозчином або занурення в розчин з наступним промиванням водою
Санітарно-технічне обладнання, інвентар для прибирання	0,25	120	Протирання серветкою з дезрозчином або занурення в розчин
	0,5	180	Аерозольне зрошення, холодний туман, гарячий туман
Ізолятори та карантинні відділення	1,0	60	

Примітка: Для проведення заходів у разі заключної дезінфекції рекомендується подвійне оброблення поверхонь з інтервалом у 15–30 хв.

ТАБЛИЦЯ 3. Вплив дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти на виживаність інфузорій *Tetrahymena pyriformis*, %, $M \pm m$, $n = 5$.³

Час дії, хв.	Контроль	Концентрація засобу, %						
		0,02	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5
		Виживання інфузорій						
1	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	95 ± 8,0
5	100	100,0	100,0	100,0	100,0	85 ± 7,0	85 ± 6,0	65 ± 5,0
10	100	100,0	100,0	100,0	95 ± 8,0	75 ± 6,0	75 ± 6,0	40 ± 4,0
15	100	100,0	100,0	100,0	95 ± 7,0	55 ± 6,0	55 ± 5,0	20 ± 2,0
20	100	100,0	100,0	95 ± 7,0	90 ± 6,0	50 ± 5,0	45 ± 4,0	0
30	100	100,0	100,0	95 ± 6,0	60 ± 4,0	45 ± 5,0	30 ± 3,0	0
40	100	100,0	95 ± 7,0	90 ± 6,0	55 ± 3,0	45 ± 4,0	25 ± 2,0	0
50	100	95 ± 5,0	85 ± 4,0	70 ± 4,0	55 ± 3,0	40 ± 3,0	20 ± 2,0	0
60	100	90 ± 4,0	80 ± 3,0	60 ± 3,0	50 ± 2,0	35 ± 3,0	0	0

ТАБЛИЦЯ 4. Бактерицидна ефективність дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти в умовах *in vitro*, $n = 3$.⁴

Досліджувана концентрація розчину	Ефективність застосування різних концентрацій за різних експозицій		
	Експозиція	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Концентрат	0,5 год.	—	—
	1 год.	—	—
	1,5 год.	—	—
0,05%	0,5 год.	+	+++
	1 год.	+	+++
	1,5 год.	+	++
0,5%	0,5 год.	—	—
	1 год.	—	—
	1,5 год.	—	—
1%	0,5 год.	—	—
	1 год.	—	—
	1,5 год.	—	—
2%	0,5 год.	—	—
	1 год.	—	—
	1,5 год.	—	—
Контроль (стерильна во- допровідна вода)	0,5 год.	—	—
	1 год.	—	—
	1,5 год.	—	—

Примітки: — — ріст відсутній; + — ріст присутній; ++ — від 10 до 30 КУО; +++ — від 30 до 70 КУО; ++++ — інтенсивний ріст.

Дезоброблення проводять наступними методами: зануренням, зрошенням, протиранням вологою ганчіркою, аерозольним тощо. Для цього необхідна кількість дезінфектанту вноситься до бака мийної станції за механізованого способу дезінфекції чи в мийну ванну у разі ручного способу (витрата робочого дезінфікувального розчину складає близько 0,1–0,2 дм³ на 1 м² поверхні).

Для зменшення експозиції робочі розчини засобу спочатку підігріваються. Допускається застосування робочих розчинів кімнатної температури, але водночас збільшують експозицію.

Узимку, з метою створення стійкого аерозолі в приміщеннях (не менше 1 години), водно-органічний розчин наночастинок срібла та молочної кислоти рекомендовано підігрівати до температури у 30–50°C або готувати розчин на попередньо підігрітій воді. За мінусових температур 10%-маточні розчини препарату можуть замерзати, але це не відображається на біологічній активності дезінфектанту.

У разі профілактичного оброблення аерозольним методом слід витримувати експозицію від 30 до 45 хвилин; для поточної та завершальної дезінфекції — рекомендовано збільшити до 3–6 або навіть до 24 годин.

Якщо на окремо взятому підприємстві є можливість проводити вказані заходи в кінці робочої зміни, за умови подальшої технологічної перерви від 4 і більше годин, то після оброблення устаткування лужним розчином робочі розчини дезінфікувального засобу на основі колоїдного розчину наночастинок срібла та молочної кислоти можна залишати на поверхні обладнання без змивання та не проводити видалення його залишків.

У період контакту розчинів препарату з обробленими поверхнями відбувається їхня консервація та відпадає необхідність повторної дезінфекції перед початком робочої зміни.

Оброблення поверхонь виробничих приміщень робочими розчинами дезінфікувального препарату можна проводити в присутності тварин.

Для дезінфекції інкубаційних яєць оброблення проводять аерозольним розпорошенням розчину концентрацією у 0,25–0,5% за експозиції у 45–60 хвилин. Норма витрати на 1 м² — 6–10 мл.

Після завершення оброблення приміщення провітрюють упродовж 30–40 хвилин за активної вентиляції. Годівниці, напувалки, інвентар не підлягають промиванню водою, оскільки оброблення препаратом не приводить до хемічної корозії. Для підвищення економічної ефективності щодо проведення санітарно-гігієнічних заходів необхідно активно використовувати чинник пролонгованої дезінфікувальної дії рекомендованого дезінфікувального засобу. Після дезінфекції робочими розчинами поверхонь виробничих та інших приміщень (стіл, дверей, підвіконь, стела-

жів тощо), а також тари, інвентарю, транспортних засобів, які не контактують безпосередньо з сировиною, напівфабрикатами, питною водою та нефасованою продукцією, обполіскування не проводиться. Оскільки дезінфектант на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти забезпечує тривалий захист від інфікування оброблених поверхонь (від 7 діб), подальші санітарні оброблення виробничих приміщень планують за результатами мікробіологічної перевірки конкретного об'єкту.

Норми витрат робочого розчину дезінфектанту становлять: вологе оброблення гладких поверхонь — 50–100 мл/м², вологе оброблення поверхонь пористого типу — 150–200 мл/м², аерозольне оброблення — 6–15 мл на 1 м³ приміщення.

Контроль якості дезінфекції проводять у відповідності до вимог нормативних документів у закладах відповідної галузі.

Техніка безпеки. Необхідною умовою для роботи є наявність у приміщенні припливно-витяжної вентиляції. Персонал, який працює з препаратом, повинен дотримуватися загальноприйнятих правил гігієни та безпеки.

Під час приготування та застосування розчинів необхідно користуватися засобами захисту органів дихання, шкіри та слизових оболонок, очей (халат, шапочка, фартух із прогумованої тканини, гумові рукавиці, гумове взуття, захисні окуляри, респіратори).

За випадкового попадання дезінфікувального засобу на шкіру, слизові оболонки чи в очі необхідно негайно промити їх проточною водою.

2.2. Визначення токсичності дезінфікувального засобу

Експрес-метода встановлення максимально допустимого рівня робочих розчинів засобу за показниками життєдіяльності інфузорій тетрагімени є однією з найоптимальніших.

Під час проведення дослідів із визначення токсичних властивостей дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти на інфузорії *Tetrahymena pyriformis* було одержано наступні результати (табл. 3). Так, аналізуючи дані дослідів, можна зробити висновок, що на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти, починаючи з 0,3% концентрації, засіб з 1-ої хвилини поступово впливав на кількість інфузорій до 0,5%-концентрації, де виживших інфузорій було 53% (час дії склав 10 хв.). А вже з 30-ої хвилини кількість загинувших різко збільшилася, що свідчить про токсичний ефект.

Аналізуючи дані таблиці 5, слід відзначити, що за експозиції у 1–60 хвилин на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти концентраціями у 0,02–0,5% по відношенню до інфузо-

ТАБЛИЦЯ 5. Результати вивчення бактерицидного розведення дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти щодо *E. coli*, $n = 5$.⁵

№	Розведення	Концентрація, %	Кількість колоній				Бактерицидне розведення
			після 24 год.		після 48 год.		
			Експозиція, хв.				
			10	30	10	30	
1	1:50	2,0	—	—	7	3	1)
2	1:70	1,428	—	—	15	10	
3	1:98	1,020	—	—	22	29	
4	1:137,2	0,728	— (8*)	— (5*)	42	37	
5	1:192,1	0,520	— (11*)	— (10*)	64	75	
6	1:268,9	0,371	— (15*)	— (13*)	127	83	2)
7	1:376,5	0,265	20 (30*)	9 (19*)	152	128	
8	1:527,1	0,189	32 (102*)	16 (79*)	165	147	
9	1:737,9	0,135	37 (138*)	27 (116*)	220	176	
10	1:1033,1	0,096	52	40	283	210	
К	—	—	389	682			

Примітки: К — контроль; * — з сироваткою крові; ¹⁾ — бактерицидне розведення з сироваткою крові за різної експозиції після 24 годин інкубації; ²⁾ — чисте бактерицидне розведення за 10- та 30-хвилинної експозиції після 24 годин інкубації.

рій засіб є малотоксичним. У концентраціях вище 0,5% токсичність засобу зростає, спостерігається затримка росту, пригнічення та загибель інфузорій, починаючи з першої хвилини.

Проте, аналізуючи вплив 0,1%-робочого розчину, з 1-ої по 15-ту хвилину (100% живих інфузорій) засіб нешкочинно впливає на клітини інфузорій. А вже з 30 хв. пішов різкий спад загиблих, що свідчить про пониження токсичного ефекту чи адаптацію до зміни навколишнього середовища (температура, стрес тощо).

Тератогенний ефект не виявлено, в процесі контролю спостерігали ділення клітин і репродукцію їх, але впродовж часу під дією засобу все загальмовувалося та гинуло.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що дезінфікувальний засіб на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти за умов дотримання рекомендованих

концентрацій, а саме, 0,02–0,5%, за експозиції у 1–10 хв. не проявляв токсичної дії на інфузорію *Tetrahymena pyriformis*. Дезінфікувальний засіб на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти можна використовувати для профілактичної дезінфекції об'єктів ветеринарної медицини у присутності тварин в рекомендованих дозах та експозиціях.

3. БАКТЕРИЦИДНА АКТИВНІСТЬ ЩОДО ТЕСТ-КУЛЬТУР *E. Coli* та *S. Aureus* НА ТЕСТ-ОБ'ЄКТАХ

Проведеними дослідженнями встановлено бактерицидні властивості засобу за різних концентрацій та експозицій.

За наявності росту *E. coli* колір середовища КОДА із зеленого змінювався на жовтий. Дані зміни ми спостерігали за досліджуваної концентрації засобу у 0,05% срібла та 4% молочної кислоти в засобі та порівнювали з контрольною пробою.

За жодної із інших досліджуваних експозицій і концентрацій засобу, росту кишкової палички відмічено не було, оскільки середовище не змінило свій колір (залишилося зеленим). Це свідчило про те, що дезінфікувальний засіб знезаразив поверхню тест-об'єкта (табл. 4).

Ріст золотистого стафілокока в сольовому м'ясо-пептонному бульйоні спостерігали також лише за досліджуваної концентрації у 0,05% срібла у засобі та у контрольному зразку. За помутніння сольового МПБ для підтвердження росту *S. aureus* змиви пересівали на молочно-сольовий агар і ставили в термостат за температури у 37°C на 24 год. З'являвся інтенсивний ріст білуватожовтих в'язких колоній середнього розміру. За усіх інших досліджуваних експозицій і концентрацій засобу росту не було.

Отже, встановлено, що досліджуваний засіб проявляє ефективну бактерицидну дію щодо *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*. Найменша досліджувана експозиція та концентрація дезінфікувального засобу, за яких загинули штами мікроорганізмів становили 0,5% за 30 хв.

Бактерицидне розведення дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти щодо тест-культури *E. coli*. Дослідженнями встановлено, що після 24-годинної інкубації за 10-хвилинної експозиції відмічали прогресуючий ріст колоній *E. Coli*, починаючи з концентрації засобу у 0,265%, у той час як за 30-хвилинної експозиції — з 0,189%. За 48 год. інкубації і 10 хв. експозиції відмічали прогресуючий ріст колоній, починаючи вже з першого розведення, за 30-хвилинної — з другого.

Одержані результати свідчать про 90–100%-дезінфікувальну дію щодо *E. coli* впродовж першої доби застосування. Однак вже

на другу добу дія дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти істотно понизилася. Чисте бактерицидне розведення після 24 годин інкубації за 10- та 30-хвилинної експозиції складало 1:268,9, що відповідає розчину у 0,371% концентрації (табл. 5).

Бактерицидне розведення дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти щодо тест-культури *S. aureus*. Проведеними дослідженнями, за розведення дослідного засобу 1:50 і нижче, реєстрували ріст колоній, який залежав від концентрації досліджуваної речовини.

За даними таблиці 6, після 24-годинної інкубації за 10-хвилинної експозиції відмічали прогресуючий ріст колоній, починаючи з концентрації засобу 0,189%, у той час, як за 30-

ТАБЛИЦЯ 6. Результати вивчення бактерицидного розведення дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти щодо *S. aureus*, $n = 5$.⁶

№ колби	Розведення	Концентрація, %	Кількість колоній				Бактерицидне розведення
			після 24 год.		після 48 год.		
			Експозиція, хв.				
			10	30	10	30	
1	1:50	2,0	—	—	—	—	1)
2	1:70	1,428	—	—	—	2	
3	1:98	1,020	—	—	7	3	
4	1:137,2	0,728	—	—	15	10	2)
5	1:192,1	0,520	—	—	22	29	
			(6*)	(5*)			
6	1:268,9	0,371	—	—	44	37	3)
			(11*)	(10*)			
7	1:376,5	0,265	—	—	53	59	
			(15*)	(13*)			4)
8	1:527,1	0,189	4	—	65	47	
			(10*)	(10*)			
9	1:737,9	0,135	8	5	40	27	
			(11*)	(9*)			
10	1:1033,1	0,096	5	—	22	18	
			(7*)	(13*)			
К	—	—	57	119			

Примітки: К — контроль; * — з сироваткою крові; 1) — чисте бактерицидне розведення за 30-хвилинної експозиції після 48-годинної інкубації; 2) — бактерицидне розведення з сироваткою крові за різної експозиції після 24 годин інкубації; 3) — чисте бактерицидне розведення за 10 хвилин експозиції після 24 годин інкубації; 4) — чисте бактерицидне розведення за 30 хвилин експозиції після 24 годин інкубації.

хвилинної експозиції — з 0,135%. За 48-годинної інкубації та 10-хвилинної експозиції відмічали прогресуючий ріст колоній починаючи вже з третього розведення, за 30 хвилинної — з другого.

Результати досліджень свідчать про 90–100% -дезінфікувальну дію щодо *S. aureus* упродовж першої доби застосування. Однак вже на другу добу дія дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти істотно понизилася. Чисте бактерицидне розведення після 24 годин інкубації за 10-хвилинної експозиції складало 1:376,5, 30 хвилинної — 1:527,1.

4. ВИСНОВКИ

Метод плазмоерозійного диспергування гранул срібла з примусовою вібраційною активацією їх дає змогу одержувати седиментаційно стійкі гідрозолі із середніми розмірами дисперсної фази до 10 нм, що мають виражений бактерицидний ефект, який був підсилений у комбінації з молочною кислотою.

Розроблений дезінфектант на основі композиції молочної кислоти та розчину нанорозмірного срібла не забарвлює поверхні, не має різкого запаху, не викликає корозію металів, не горить, не окислюється, легко розчинний у воді, не є токсичним, не подразнює слизові оболонки. Для застосування срібла на поверхнях, що контактують з біологічними об'єктами, зокрема тваринами, колоїдна форма срібла є ліпшою, ніж йонна.

Дезінфікувальний засіб на основі молочної кислоти та розчину наночастинок срібла можна застосовувати у тваринництві, оскільки до його складу входять нетоксичні речовини, що доводять дослідження на *Tetrahymena pyriformis*.

На основі проведених досліджень встановлено виражену бактерицидну дію дезінфікувального засобу на основі розчину наночастинок срібла та молочної кислоти на різних тест-культурах мікроорганізмів *E. coli* та *S. aureus*.

Вказаний дезінфектант доцільно застосовувати для дезінфекції та санації технологічних і виробничих птахівничих приміщень, системи водопостачання та напування птиці, інвентарю, обладнання, а також повітря, підстилки, поверхонь тощо.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. P. Popova and I. Ignatov, *Bulg. J. Vet. Med.*, **26**: 168 (2023); <https://doi.org/10.15547/bjvm.2411>
2. S. Kamat and M. Kumari, *Front. Microbiol.*, **14**: 1102615 (2023); <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1102615>
3. Andrea Vila Domínguez, Rafael Ayerbe Algaba, Andrea Miry Canturri, An-

- gel Rodriguez Villodres, and Younes Smani, *Antibiotics (Basel)*, **9**: 36 (2020); <https://doi.org/10.3390/antibiotics9010036>
4. Indrajeet Kumar, Jayanta Bhattacharya, and Bidus Kanti Das, *Dispersion, Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **14**: 100368 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100368>
 5. Katarzyna Czyż, Zbigniew Dobrzański, Monika Kowalska-Gyralska, Magdalena Senze, and Anna Wyrostek, *Arch. Anim. Breed.*, **66**, Iss. 4: 421 (2023); <https://doi.org/10.5194/aab-66-421-2023>
 6. Bruno Lamas, Natalia Martins Breyner, and Eric Houdeau, *Particle Fibre Toxicol.*, **17**: Article No. 19 (2020); <https://doi.org/10.1186/s12989-020-00349-z>
 7. Amr Fouda, Gomaa Abdel-Maksoud, Mohamed Ali Abdel-Rahman, Salem S. Salem, Saad El-Din Hassan, and Mohamad Abdel-Haleem El-Sadany, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **142**: 160 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.05.012>
 8. Gesa Carstens, Uwe Roesler, Felix Reich, and Anika Frieese, *J. Food Saf.*, **44**, No. 4: e13153 (2024); <https://doi.org/10.1111/jfs.13153>
 9. J. A. Schwenker, U. Schotte, and C. S. Hölzel, *J. Dairy Sci.*, **105**, Iss. 1: 734 (2022); <https://doi.org/10.3168/jds.2021-20824>
 10. A. A. Щерба, С. Н. Захарченко, К. Г. Лопатько, Н. И. Шевченко, М. О. Ломко, *Праці Інституту електродинаміки НАН України*, **26**: 152 (2010); A. A. Shcherba, S. N. Zakharchenko, K. H. Lopatko, N. Y. Shevchenko, and M. O. Lomko, *Pratsi Instytutu Ehlektrodynamiky NAN Ukrainy* [Proceedings of the Institute of Electrodynamics of the N.A.S. of Ukraine], **26**: 152 (2010) (in Ukraine).

¹Higher Educational Institution 'Podillia State University',
12, Shevchenko Str.,
UA-32316 Kamianets-Podilskyi, Ukraine

²National University of Life Resources and Environmental Sciences of Ukraine,
15, Heroyiv Oborony Str.,
UA-03041 Kyiv, Ukraine

¹ **TABLE 1.** Preparation of working solutions of the product based on a solution of silver nanoparticles and lactic acid.

² **TABLE 2.** Disinfection regimens with a solution of silver nanoparticles and lactic acid for disinfection of bacterial microflora on surfaces of various types of objects.

³ **TABLE 3.** Effect of a disinfectant based on a solution of silver nanoparticles and lactic acid on the survival of the ciliate *Tetrahymena pyriformis*, %, $M \pm m$, $n = 5$.

⁴ **TABLE 4.** Bactericidal efficacy of a disinfectant based on a solution of silver nanoparticles and lactic acid under *in vitro* conditions, $n = 3$.

⁵ **TABLE 5.** Results of the study of bactericidal dilution of a disinfectant based on a solution of silver nanoparticles and lactic acid against *E. coli*, $n = 5$.

⁶ **TABLE 6.** Results of the study of bactericidal dilution of a disinfectant based on a solution of silver nanoparticles and lactic acid against *S. aureus*, $n = 5$.

PACS numbers: 06.20.F-, 06.20.fb, 61.46.-w, 61.48.-c, 68.37.-d, 73.22.-f, 81.07.-b

Аналізування певних проблем стандартизації у сфері нанотехнологій

І. О. Сахнюк, М. Х. Битков, Л. В. Кириленко, І. К. Федосєєва,
Г. М. Тітова

*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

Проаналізовано актуальну інформацію про стадії життєвого циклу стандартів Міжнародної організації зі стандартизації (ISO) щодо нанотехнологій. Викладено результати аналізування переліку нових стандартів ISO щодо нанотехнологій і сфери застосування їх, яких опубліковано у 2020–2024 рр. Проведено аналізу чинних національних нормативних документів України у сфері нанотехнологій. Результати аналізування для зручного ознайомлення й ефективного використання стандартів структуровано та систематизовано. Певну увагу зосереджено на обґрунтуванні гармонізації національних нормативних документів із новими стандартами ISO щодо термінології та визначення понять для полегшення комунікації в цій сфері. Розглянуто проблеми, які виникають на шляху прийняття міжнародних стандартів як національних нормативних документів. Обґрунтовано, що для єдиного розуміння та визначення ключових термінів стандартів серії ISO 80004 щодо нанотехнологій доцільно прийняти відповідні міжнародні стандарти в Україні методом перекладу. Розглянуто проблеми з організаційних питань щодо популяризації стандартизації, розроблення, перевірки та застосування нормативних документів у сфері нанотехнологій. З метою організації та виконання робіт із міжнародної, регіональної та національної стандартизації у сфері нанотехнологій запропоновано створення в Україні відповідного технічного комітету стандартизації. Надано обґрунтування щодо доцільності використання міжнародних і національних нормативних документів під час проведення певних робіт і наукових досліджень для розробки продукції, процесів і послуг у сфері нанотехнологій і в суміжних видах діяльності.

Up-to-date information on the stages of the life cycle of standards of the International Organization for Standardization (ISO) on nanotechnology is analysed. The results of the analysis of the list of new ISO standards on nanotechnologies and their scope, which were published in 2020–2024, are

presented. The analysis of the current national regulatory documents of Ukraine in the field of nanotechnology is carried out. The results of the analysis for convenient familiarization and effective use of standards are structured and systematized. Some attention is focused on justifying the harmonization of national regulations with the new ISO standards on terminology and definition of concepts to facilitate communication in this area. The problems, which arise on the way of adoption of international standards as national normative documents, are considered. As substantiated for a unified understanding and definition of the key terms of the ISO 80004 series of standards on nanotechnologies, it is advisable to adopt the relevant international standards in Ukraine by translation. The problems of organizational issues related to the popularization of standardization, development, verification, and application of regulatory documents in the field of nanotechnology are considered. In order to organize and carry out work on international, regional, and national standardizations in the field of nanotechnology, it is proposed to create an appropriate technical committee for standardization in Ukraine. The justification for the expediency of using international and national regulatory documents during certain works and scientific research for the development of products, processes and services in the field of nanotechnology and related activities is provided.

Ключові слова: міжнародний стандарт, національний стандарт, нанотехнології, перевірка нормативного документа, прийняття нормативного документа, термінологія, наноструктура, нанооб'єкт, технічний комітет стандартизації.

Key words: international standard, national standard, nanotechnologies, regulatory document validation, regulatory document adoption, terminology, nanostructure, nanoobject, technical committee for standardization.

(Отримано 26 лютого 2025 р.)

1. ВСТУП

Зростання використання нанотехнологій практично впливає на всі аспекти життя та сприяє значному прогресу в розробленні нових матеріалів і технологій, заснованих на знаннях. Нанотехнологія об'єднує процеси та методи, які використовуються для дослідження, проектування та виробництва матеріалів, пристроїв і систем. Є потреба в забезпеченні дослідників, бізнесу та промисловості відповідними інструментами для допомоги в розробці та застосуванні нанотехнологій. Одним із таких інструментів є стандартизація. Стандартизація як інструмент передачі знань відіграє важливу роль у всіх сферах діяльності. Завдяки застосуванню стандартів можна зменшити ризики та витрати, поліпшити продуктивність, безпеку, демонструвати лідерство на ринку,

створити ринки для інноваційної продукції та послуг. Впровадження стандартів надає перевагу інноваційним технологіям у науці та презумпцію відповідності у виробництві, машинобудуванні, приладобудуванні, бізнесі тощо. Популяризацію результатів наукових досліджень із цих питань спрямовано на поінформованість зацікавлених суб'єктів господарювання та наукових спільнот про наявні міжнародні й європейські практики та стандарти, про методи адаптування та впровадження їх. Проте міжнародні й європейські практики не є чимось сталим. Вони періодично змінюються й оновлюються відповідно до вимог і потреб світового ринку.

2. ДОСЛІДЖЕННЯ Й ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Беручи до уваги сучасні моделі організації науки, міжнародне науково-технічне співробітництво, визначення можливостей і способів застосування міжнародного досвіду та стандартів, актуальною залишається гармонізація національної нормативної бази системи стандартизації України з міжнародною та регіональною — європейською. Відомо, що Міжнародна організація зі стандартизації (ISO—International Organization for Standardization, англ.) є розробником міжнародних стандартів. Європейський комітет з електротехнічної стандартизації (CENELEC—Comité Européen de Normalisation Electrotechnique, фр.) та Європейський комітет зі стандартизації (CEN—Comité Européen de Normalisation, фр.) відповідають за європейську стандартизацію щодо запровадження європейських стандартів (євроном, EN), розроблених на основі міжнародних стандартів ISO.

Незважаючи на широке використання стандартів, вони іноді можуть бути прихованими або незастосовними в силу різних причин. До таких причин можна віднести відсутність обізнаності щодо сфери застосування стандартів, їхньої чинності, відсутності редакції мовою користувача тощо.

На офіційному сайті ISO наведено перелік близько 132 опублікованих стандартів у сфері нанотехнологій і декілька десятків стандартів, що знаходяться на цей час на стадії розробки [1]. Увесь цей перелік стандартів із сферою їхнього застосування проаналізовано авторами; увагу зосереджено на міжнародних стандартах, опублікованих із 2020 р. по 2024 р. Загальна кількість таких стандартів становить близько 50 документів.

Для практичного використання пропонуємо ознайомитися із наступним систематизованим переліком (за перекладом авторів) декількох відповідних міжнародних стандартів.

IEC/TR 63258:2021 Nanotechnologies — A guideline for ellipsometry application to evaluate the thickness of nanoscale films

(Нанотехнології — Настанова щодо застосування еліпсометрії для оцінки товщини нанорозмірних плівок). Цей документ — це технічний звіт, який ґрунтується на практичному протоколі еліпсометрії для оцінки товщини нанорозмірних плівок. Він не містить жодних специфікацій еліпсометрів, але пропонує, як мінімізувати варіації даних, щоб поліпшити відтворюваність даних.

ISO 19337:2023 Nanotechnologies — Characteristics of working suspensions of nano-objects for *in vitro* assays to evaluate inherent nano-object toxicity (Нанотехнології — Характеристики робочих суспензій нанооб'єктів для аналіз *in vitro* для оцінки внутрішньої токсичності нанооб'єктів). Цей документ описує характеристики робочих суспензій нанооб'єктів, які слід враховувати під час проведення аналіз *in vitro* для оцінки внутрішньої токсичності нанооб'єктів. У документі визначаються методи вимірювання цих характеристик. Цей документ застосовується до нанооб'єктів, а також до їхніх агрегатів і агломератів у понад 100 нм. Цей документ має на меті допомогти з'ясувати, чи походять спостережувані токсичні ефекти від самих протестованих нанооб'єктів чи від неконтрольованих джерел.

ISO 19749:2021 Nanotechnologies — Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy (Нанотехнології — Вимірювання розміру та розподілу форми частинок за допомогою сканівної електронної мікроскопії). У цьому документі визначено методи визначення розміру та розподілу форми наночастинок шляхом одержання й оцінки зображень сканівною електронною мікроскопією, а також шляхом одержання та повідомлення точних результатів.

ISO 80004-1:2023 Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core vocabulary (Нанотехнології — Словник — Частина 1: Основний словник). Цей документ визначає основні терміни у сфері нанотехнологій. Він призначений для полегшення комунікації між організаціями та приватними особами в промисловості та тими, хто з ними взаємодіє.

ISO/TR 23463:2022 Nanotechnologies — Characterization of carbon nanotube and carbon nanofibre aerosols to be used in inhalation toxicity tests (Нанотехнології — Характеризація аерозолів вуглецевих нанотрубок і вуглецевих нановолокон для використання в тестах на інгаляційну токсичність). У цьому документі розглядаються характеристики аерозолів CNT і CNF для досліджень інгаляційного впливу. Документ також містить корисну інформацію щодо відповідної характеристики CNT і CNF, яка необхідна для оцінки та розуміння інгаляційної токсичності аерозолів CNT і CNF.

ISO/TR 23652:2024 Nanotechnologies — Considerations for radioisotope labelling methods of nanomaterials for performance evalua-

tion (Нанотехнології — Розгляд методів радіоізотопного мічення наноматеріалів для оцінки продуктивності). Цей документ передбачає: огляд методів мічення радіоізотопами, які можуть бути використані для наноматеріалів; переваги та недоліки кожного методу мічення радіоізотопами; інформацію про вибір відповідної пари наноматеріалів і метод радіоізотопного мічення для забезпечення цілісності наноматеріалів, мічених радіоізотопами, *in vivo* або стабільності їхньої роботи.

ISO/TS 11308:2020 Nanotechnologies — Characterization of carbon nanotube samples using thermogravimetric analysis (Нанотехнології — Характеризація зразків вуглецевих нанотрубок за допомогою термогравіметричної аналізи). Цей документ містить рекомендації щодо характеристики зразків, що містять вуглецеві нанотрубки (CNT), за допомогою термогравіметричної аналізи (TGA), виконаної в інертному або окиснювальному середовищі. Надано вказівки щодо оцінки чистоти зразків CNT за допомогою кількісного мірвання типів видів вуглецю, а також неуглецевих домішок (наприклад, частинок металевого каталізатора) у матеріалі. Крім того, ця методика забезпечує якісну оцінку термічної стабільності й однорідності зразка, що містить CNT.

ISO/TS 19590:2024 Nanotechnologies — Characterization of nano-objects using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (Нанотехнології — Характеризація нанооб'єктів за допомогою мас-спектрометрії однієї частинки індуктивно зв'язаною плазмою). Цей документ визначає параметри, умови та міркування для надійного виявлення, характеризації та кількісного визначення нанооб'єктів у водній суспензії за допомогою spICP-MS.

ISO/TS 19807-2:2021 Nanotechnologies — Magnetic nanomaterials — Part 2: Specification of characteristics and measurement methods for nanostructured magnetic beads for nucleic acid extraction (Нанотехнології — Магнетні наноматеріали — Частина 2: Специфікація характеристик і методів вимірювання наноструктурованих магнетних кульок для екстракції нуклеїнових кислот). Цей документ визначає характеристики магнетних кульок у формі суспензії та порошку для екстракції нуклеїнових кислот. У ньому йдеться про магнетні кульки, які містять значну кількість магнетних наночастинок (які можуть бути суперпарамагнетиками).

ISO/TS 19808:2020 Nanotechnologies — Carbon nanotube suspensions — Specification of characteristics and measurement methods (Нанотехнології — Суспензії вуглецевих нанотрубок — Специфікація характеристик та методів вимірювання). У документі вказано характеристики, які підлягають вимірюванню, суспензій, що містять багатостінні вуглецеві нанотрубки (суспензії

CNT). Він включає в себе основні та додаткові характеристики підвіски CNT, а також відповідні методи вимірювання.

ISO/TS 21237:2020 Nanotechnologies — Air filter media containing polymeric nanofibres — Specification of characteristics and measurement methods (Нанотехнології — Середовище повітряного фільтра, що містить полімерні нановолокна — Специфікація характеристик і методів вимірювання). Цей документ визначає характеристики, які необхідно вимірювати в середовищі повітряного фільтра, що містять полімерні нановолокна на поверхнях підкладинки. У ньому описано методи вимірювання для визначення індивідуальних характеристик.

ISO/TS 21356-1:2021 Nanotechnologies — Structural characterization of graphene — Part 1: Graphene from powders and dispersions (Нанотехнології — Структурна характеристика графену — Частина 1: Графен із порошків і дисперсій). Цей документ визначає послідовність методів характеристики структурних властивостей графену, двошарового графену та графенових нанопластин із порошків і рідких дисперсій із використанням ряду методів вимірювання, як правило, після виділення окремих пластівців на підкладинці.

ISO/TS 21357:2022 Nanotechnologies — Evaluation of the mean size of nano-objects in liquid dispersions by static multiple light scattering (SMLS) (Нанотехнології — Оцінка середнього розміру наноб'єктів у рідких дисперсіях методом статичного багаторазового розсіювання світла (SMLS)). Цей документ містить вказівки та вимоги до визначення середнього (сферичного) еквівалентного діаметра наноб'єктів (тобто частинок, крапель або бульбашок), диспергованих у рідині, за допомогою методу статичного множинного розсіювання світла (SMLS). Методика застосовна до широкого спектру матеріалів і не вимагає розведення концентрованих зразків.

ISO/TS 21412:2020 Nanotechnologies — Nano-object-assembled layers for electrochemical bio-sensing applications — Specification of characteristics and measurement methods (Нанотехнології — Шари, зібрані наноб'єктами для електрохімічних біосенсорних застосувань — Специфікація характеристик і методів вимірювання). Цей документ визначає характеристики шарів, зібраних наноб'єктами на електродах, які потрібно вимірювати за допомогою процесу розчинення, а також наноб'єктів, що складають шари для електрохімічних застосувань, таких як нанобіосенсор або діагностичні програми.

ISO/TS 21975:2020 Nanotechnologies — Polymeric nanocomposite films for food packaging with barrier properties — Specification of characteristics and measurement methods (Нанотехнології — Полімерні нанокомпозитні плівки для пакування харчових

продуктів із бар'єрними властивостями — Специфікація характеристик і методів вимірювання). Цей документ визначає характеристики, включаючи бар'єрні властивості, для вимірювання полімерних нанокомпозитних плівок, що використовуються для вдосконалення пакування харчових продуктів. Бар'єрні властивості охоплюють пропускання газу (кисню), водяної пари та світлопрозорості UV-Vis. У цьому документі також описано відповідні методи вимірювання.

ISO/TS 22292:2021 Nanotechnologies — 3D image reconstruction of rod-supported nano-objects using transmission electron microscopy (Нанотехнології — Реконструкція 3D-зображень паличкоподібних нанооб'єктів за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії). Цей документ містить вказівки щодо підготовки зразків, одержання даних шляхом трансмісійної електронної мікроскопії, обробки даних і реконструкції тривимірних зображень для вимірювання параметрів розміру та форми нанооб'єктів на паличкоподібних опорах. Метод застосовний до зразків, дисперсно-розсіяних на електронно-прозорій паличкоподібній опорі або всередині неї.

ISO/TS 22298:2024 Nanotechnologies — Silica nanomaterials — Specification of characteristics and measurement methods for silica with ordered nanopore array (SONA) (Нанотехнології — Кремнеземні наноматеріали — Специфікація характеристик і методів вимірювання кремнезему з упорядкованим масивом нанопор (SONA)). Цей документ визначає характеристики зразків кремнезему з упорядкованою нанопористою матрицею (SONA) у вигляді порошку для вимірювання та промислово доступні методи вимірювання, що використовуються для визначення зазначених характеристик.

ISO/TS 23302:2021 Nanotechnologies — Requirements and recommendations for the identification of measurands that characterise nano-objects and materials that contain them (Нанотехнології — Вимоги та рекомендації щодо ідентифікації вимірюваних величин, що характеризують нанооб'єкти та матеріали, які їх містять). Цей документ визначає вимоги та рекомендації щодо ідентифікації вимірювань для характеристики нанооб'єктів та їхніх агломератів і агрегатів, а також для оцінки специфічних властивостей, що мають відношення до продуктивності матеріалів, які їх містять. Він містить рекомендації щодо відповідних вимірювань.

ISO/TS 23362:2021 Nanotechnologies — Nanostructured porous alumina as catalyst support for vehicle exhaust emission control — Specification of characteristics and measurement methods (Нанотехнології — Наноструктурований пористий оксид Алюмінію як каталізатор підтримки для контролю викидів вихлопних газів

транспортних засобів — Специфікація характеристик та методів вимірювання). Цей документ визначає характеристики наноструктурованого пористого оксиду Алюмінію у формі порошку як каталітичну підтримку для контролю викидів вихлопних газів транспортних засобів і відповідні методи вимірювання. Він включає критичні характеристики, які необхідно вимірювати, та додаткові характеристики, які рекомендується вимірювати, виходячи з домовленості між зацікавленими сторонами. Рекомендуються методи вимірювання для кожної характеристики. Цей документ застосовується до наноструктурованого пористого оксиду Алюмінію для автомобілів із бензиновим двигуном.

ISO/TS 23366:2023 Nanotechnologies — Performance evaluation requirements for quantifying biomolecules using fluorescent nanoparticles in immunohistochemistry (Нанотехнології — Вимоги до оцінки продуктивності кількісного визначення біомолекул із використанням флюоресцентних наночастинок в імуногістохемії). Цей документ описує мінімальні вимоги до оцінки ефективності застосування флюоресцентних наночастинок у кількісній імуногістохемії.

ISO/TS 23690:2023 Nanotechnologies — Multiwall carbon nanotubes — Determination of carbon impurity content by thermogravimetric analysis (Нанотехнології — Багатостінні вуглецеві нанотрубки — Визначення вмісту вуглецевих домішок методом термогравіметричної аналізи). У документі визначено метод м'якого окиснення для визначення вмісту вуглецевих домішок (вміст вуглецевого матеріалу не у формі CNT, включаючи аморфний вуглець і незначну кількість інших типів структурованого вуглецю), що менш стабільні, ніж багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNTs). Цей документ застосовується до характеристики вмісту домішок вуглецю в зразках MWCNTs, приготованих методом хемічного осадження з пари (CVD). Вимірювання домішок вуглецю в зразках MWCNTs, приготованих іншими методами, може посилатися на цей документ. Цей метод не застосовується до зразків MWCNTs або зразків MWCNTs з інкапсулярними видами.

ISO/TS 23878:2024 Nanotechnologies — Positron annihilation lifetime measurement for nanopore evaluation in materials (Нанотехнології — Вимірювання часу життя за позитронною анігіляцією для оцінки нанопор у матеріалах). Цей документ описує метод виконання вимірювань тривалості життя за позитронною анігіляцією з використанням джерела позитронів ^{22}Na , яке розпадається з емісією позитронів (β^+ -радіоактивність). Час життя β^+ (позитрон) визначається на основі вимірювання часу життя ортопозитронію, який коливається в межах від 1 нм до 10 нм (що пояснюється розміром пор приблизно від 0,3 нм до 1,3 нм в діаметрі), як це спостерігається для полімерних матеріалів, у яких

позитроній в основному анігілює за допомогою процесу розпаду у два гамма-кванти. Цей документ не поширюється на тонкі поверхневі шари (які менше декількох мікрометрів).

ISO/TS 24672:2023 Nanotechnologies — Guidance on the measurement of nanoparticle number concentration (Нанотехнології — Настанова щодо вимірювання концентрації числа наночастинок). Цей документ містить огляд методів, що використовуються для визначення концентрації числа наночастинок у рідких дисперсіях та аерозолях. Описано методи ансамблевих вимірювань диференціальної відцентрової седиментації (DCS), багатокутового динамічного розсіяння світла (MDLS), малокутового розсіяння Рентгенових променів (SAXS) та ультрафіолетово-видимої спектроскопії (UV-vis), а також методи підрахунку частинок в аналізаторі відстеження частинок (РТА), резистивному імпульсному зондуванні (RPS), мас-спектрометрії одиночних частинок індуктивно зв'язаних плазмою (spICP-MS), лічильником конденсованих частинок (CPC) і системою аналізатора диференціальної рухливості (DMAS). Цей документ містить інформацію про використання кожної методики, а також щодо підготовки зразків, переваги й обмеження.

Придбати стандарти ISO можна безпосередньо в Інтернет-магазині на офіційному сайті ISO або звернутися до національного органу зі стандартизації користувача. Повний перелік цих органів можна знайти на сайті www.iso.org/members.html.

Інтереси України в Міжнародній організації зі стандартизації (ISO) представляє Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ»), який виконує функції національного органу стандартизації України. ДП «УкрНДНЦ» є органом-супутником Європейського комітету стандартизації (CEN) та Європейського комітету стандартизації в електротехніці (CENELEC). Детальний опис діяльності ДП «УкрНДНЦ» розміщено на офіційному сайті uas.org.ua.

Беручи до уваги те, що стандарти містять у собі способи та методи вирішення найбільш актуальних проблем, сучасні наукові дослідження щодо нанотехнологій мають бути забезпечені комплексом взаємопов'язаних стандартів. Нині в Україні у сфері нанотехнологій прийнято як національні нормативні документи 28 європейських нормативних документів CEN–CENELEC методом підтвердження (мовою оригіналу) з наданням чинності із 31 грудня 2023 р. [2]. Для практичного використання пропонуємо ознайомитися із систематизованим переліком чинних національних нормативних документів:

ДСТУ CEN ISO/TR 11811:2022 (CEN ISO/TR 11811:2012, IDT; ISO/TR 11811:2012, IDT) Нанотехнології. Настанови щодо мето-

дів нано- та мікротрибологічних вимірювань;

ДСТУ CEN ISO/TR 18401:2022 (CEN ISO/TR 18401:2020, IDT; ISO/TR 18401:2017, IDT) Нанотехнології. Зрозуміле пояснення вибраних термінів серії ISO/IEC 80004;

ДСТУ CEN ISO/TS 13830:2022 (CEN ISO/TS 13830:2013, IDT; ISO/TS 13830:2013, IDT) Нанотехнології. Настанови щодо добровільного маркування споживчих товарів, що містять наноб'єкти;

ДСТУ CEN ISO/TS 19590:2022 (CEN ISO/TS 19590:2019, IDT; ISO/TS 19590:2017, IDT) Нанотехнології. Розподіл за розміром і концентрація неорганічних наночастинок у водному середовищі за допомогою мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою;

ДСТУ CEN ISO/TS 19807-1:2022 (CEN ISO/TS 19807-1:2022, IDT; ISO/TS 19807-1:2019, IDT) Нанотехнології. Магнітні наноматеріали. Частина 1. Специфікація характеристик і вимірювань для магнітних наносуспензій;

ДСТУ CEN ISO/TS 21356-1:2022 (CEN ISO/TS 21356-1:2022, IDT; ISO/TS 21356-1:2021, IDT) Нанотехнології. Структурна характеристика графену. Частина 1. Графен із порошків і дисперсій;

ДСТУ CEN ISO/TS 21362:2022 (CEN ISO/TS 21362:2021, IDT; ISO/TS 21362:2018, IDT) Нанотехнології. Аналізування наноб'єктів з використанням фракціонування асиметричного потоку та відцентрового потоку поля;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-1:2022 (CEN ISO/TS 80004-1:2015, IDT; ISO/TS 80004-1:2015, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 1. Основні терміни;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-2:2022 (CEN ISO/TS 80004-2:2017, IDT; ISO/TS 80004-2:2015, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 2. Наноб'єкти;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-3:2022 (CEN ISO/TS 80004-3:2020, IDT; ISO/TS 80004-3:2020, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 3. Вуглецеві наноб'єкти;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-4:2022 (CEN ISO/TS 80004-4:2014, IDT; ISO/TS 80004-4:2011, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 4. Наноструктуровані матеріали;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-6:2022 (CEN ISO/TS 80004-6:2021, IDT; ISO/TS 80004-6:2021, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 6. Характеристика наноб'єктів;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-8:2022 (CEN ISO/TS 80004-8:2020, IDT; ISO/TS 80004-8:2020, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 8. Нановиробничі процеси;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-11:2022 (CEN ISO/TS 80004-11:2020, IDT; ISO/TS 80004-11:2017, IDT) Нанотехнології. Словник термінів. Частина 11. Наночар, нанопокриття, наноплівка та пов'язані терміни;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-12:2022 (CEN ISO/TS 80004-12:2017, IDT; ISO/TS 80004-12:2016, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 12. Квантові явища в нанотехнологіях;

ДСТУ CEN ISO/TS 80004-13:2022 (CEN ISO/TS 80004-13:2020, IDT; ISO/TS 80004-13:2017, IDT) Нанотехнології. Словник. Частина 13. Графен і споріднені двовимірні (2D) матеріали;

ДСТУ CEN/TS 16937:2022 (CEN/TS 16937:2016, IDT) Нанотехнології. Посібник для відповідального розвитку нанотехнологій;

ДСТУ CEN/TS 17010:2022 (CEN/TS 17010:2016, IDT) Нанотехнології. Настанови щодо вимірюваних величин для характеристики нанооб'єктів і матеріалів, які їх містять;

ДСТУ CEN/TS 17273:2022 (CEN/TS 17273:2018, IDT) Нанотехнології. Настанови виявлення та ідентифікації нанооб'єктів у складних матрицях;

ДСТУ CEN/TS 17274:2022 (CEN/TS 17274:2018, IDT) Нанотехнології. Рекомендації щодо визначення протоколів вибухонебезпечності та займистості порошків, що містять нанооб'єкти (для транспортування, оброблення та зберігання);

ДСТУ CEN/TS 17275:2022 (CEN/TS 17275:2018, IDT) Нанотехнології. Настанови з управління та утилізації відходів від виробництва та оброблення виготовлених нанооб'єктів;

ДСТУ CEN/TS 17276:2022 (CEN/TS 17276:2018, IDT) Нанотехнології. Рекомендації щодо оцінювання життєвого циклу. Застосування EN ISO 14044:2006 до виготовлених наноматеріалів;

ДСТУ CEN/TS 17629:2022 (CEN/TS 17629:2021, IDT) Нанотехнології. Нано- та мікромасштабне випробування на подрапування;

ДСТУ EN ISO 10801:2022 (EN ISO 10801:2010, IDT; ISO 10801:2010, IDT) Нанотехнології. Генерація металевих наночастинок для тестування інгаляційної токсичності методом випаровування/конденсації;

ДСТУ EN ISO 10808:2022 (EN ISO 10808:2010, IDT; ISO 10808:2010, IDT) Нанотехнології. Характеристика наночастинок у камерах інгаляційного впливу для тестування на інгаляційну токсичність;

ДСТУ EN ISO 17200:2022 (EN ISO 17200:2020, IDT; ISO 17200:2020, IDT) Нанотехнології. Наночастинки у формі порошку. Характеристики та вимірювання;

ДСТУ EN ISO 21363:2022 (EN ISO 21363:2022, IDT; ISO 21363:2020, IDT) Нанотехнології. Вимірювання розподілу частинок за розміром і формою за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії;

ДСТУ EN ISO 29701:2022 (EN ISO 29701:2010, IDT; ISO 29701:2010, IDT) Нанотехнології. Тест на ендотоксин на зразках наноматеріалів для систем *in vitro*. Тест на лізат амебоцитів

Limulus (LAL).

Зауважимо, що правові й організаційні засади стандартизації в Україні встановлює Закон України «Про стандартизацію» від 05.06.2014 № 1315-VII. Відповідно до цього Закону, державна політика у сфері стандартизації базується на збалансованому застосуванні визначених принципів, зокрема на добровільному застосуванні національних стандартів, якщо інше не передбачено нормативно-правовими актами.

Міжнародні та регіональні стандарти, яких не прийнято в Україні як національні, можуть бути узяті розробником до відома під час проведення певних робіт і наукових досліджень для розробки продукції, процесів і послуг у сфері нанотехнологій і в суміжних видах діяльності. Проте, якщо замовником встановлено вимоги щодо застосування міжнародних або регіональних стандартів у відповідному документі, наприклад, технічному завданні на виконання робіт або на розробку нової (модернізованої) продукції, то ці вимоги мають бути виконані.

Нині забезпечення обізнаності наукової спільноти та зацікавлених суб'єктів господарювання щодо рівня технічних можливостей стосовно продукції, процесів і послуг у сфері нанотехнологій ґрунтується на досягненнях науки, техніки та практичного досвіду. У цьому разі важливе значення має гармонізація відповідної термінології та визначення понять задля сприйняття їхнього однакового розуміння та послідовного використання. Актуальні зміни щодо стандартизації термінології у сфері нанотехнологій докладно описано раніше [3].

Зауважимо, що відповідно до прийнятих практик кожні п'ять років чинні стандарти підлягають перевірці. Перевіряння нормативного документа провадять з метою встановлення необхідності його подальшого застосування, перегляду чи скасування.

Міжнародна організація зі стандартизації (ISO) перевіряє міжнародні нормативні документи та приймає відносно них певні рішення. На офіційному веб-сайті ISO викладено інформацію про те, що у 2023 р. опубліковано новий міжнародний стандарт ISO 80004-1:2023 Nanotechnologies — Vocabulary Part 1: Core vocabulary (Нанотехнології — Словник. Частина 1: Основний словник) за міжнародною класифікацією стандартів (ICS): 07.120 [4]. Міжнародний стандарт ISO 80004-1:2023 було підготовлено спільно з Технічним комітетом ISO/TC 229 — Nanotechnologies (Нанотехнології) та Технічним комітетом IEC/TC 113 — Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systems (Стандартизація нанотехнологій для електричних та електронних виробів і систем), а також у співпраці з Технічним комітетом CEN/TC 352 — Nanotechnologies (Нанотехнології) Європейського комітету стандартизації CEN.

Міжнародний стандарт ISO 80004-1:2023 визначає основні терміни у сфері нанотехнологій і призначений для полегшення спілкування між організаціями й окремими особами та тими, хто з ними взаємодіє. Видання цього міжнародного стандарту скасовує та замінює міжнародні стандарти ISO/TS 80004-1:2015, ISO/TS 80004-2:2015, ISO/TS 80004-4:2011 та ISO/TS 80004-11:2017, яких було технічно переглянуто.

У стандарті ISO 80004-1:2023 розглянуто п'ять категорій наноструктурних матеріалів: наноструктурний порошок, нанокмпозит, тверда нанопіна, нанопористий матеріал, рідинна нанодисперсія. Для деяких із цих п'ятьох категорій також визначено ряд термінів підкатегорій. Терміни покриття, шар, плівка та інші споріднені терміни можна згрупувати, розрізняючи покриття, шари та плівки, що мають товщину в нанорозмірі (тобто зовнішній розмір у нанорозмірі), та ті, що мають внутрішню структуру в нанорозмірі (наприклад, наноструктуровані покриття, нанокмпозитні покриття, дисперсні покриття з дисперсними нанооб'єктами). Відповідно до ієрархії, встановленої в цьому документі, що описує наноматеріали за двома категоріями «нанооб'єкти» та «наноструктурний матеріал», терміни «наношар», «нанопокриття» та «наноплівка» відносяться до «нанооб'єктів», а терміни «наноструктуровані шари, покриття та плівки» віднесено до наноструктурованого матеріалу. Нанооб'єкти (включаючи наношари, нанопокриття та наноплівки) можуть бути елементами або частинами більшого наноструктурованого матеріалу. Важливо зазначити, що вироби, виготовлені з використанням наноматеріалів, самі по собі не обов'язково є наноматеріалами.

Нині в каталозі нормативних документів України викладено ряд чинних національних нормативних документів у сфері нанотехнологій на терміни та визначення понять, яких прийнято з ідентичним ступенем відповідності зазначеним вище чотирьом міжнародним і гармонізованим європейським стандартам, що були скасовані у 2023 р., а саме: ДСТУ CEN ISO/TS 80004-1:2022, ДСТУ CEN ISO/TS 80004-2:2022, ДСТУ CEN ISO/TS 80004-4:2022, ДСТУ CEN ISO/TS 80004-11:2022.

Окремо зазначимо, що у 2024 р. на офіційному сайті ISO було опубліковано друге видання міжнародного стандарту ISO/TS 80004-13:2024 Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and other two-dimensional (2D) materials (Нанотехнології — Словник — Частина 13: Графен та інші двовимірні (2D) матеріали). Цей документ визначає терміни для графену, пов'язаних із графеном двовимірних (2D) матеріалів та інших 2D-матеріалів. Міжнародний стандарт ISO/TS 80004-13:2024 містить відповідні терміни для методів виробництва, властивостей і характеристик та призначений для полегшення спілкування між організаціями

й окремими особами, які займаються дослідженнями, промисловістю, та з іншими зацікавленими сторонами й тими, хто з ними взаємодіє.

Міжнародний стандарт ISO/TS 80004-13:2024 скасовує та замінює перше видання ISO/TS 80004-13:2017, яке було технічно переглянуто. Отже, також потрібно взяти до уваги, що в каталозі нормативних документів України наведено чинний національний нормативний документ ДСТУ CEN ISO/TS 80004-13:2022 на терміни та визначення понять, що прийнятий з ідентичним ступенем відповідності стандарту ISO/TS 80004-13:2017, який був скасований у 2024 р.

Результати технічних переглядів міжнародних стандартів відповідними структурами Міжнародної організації зі стандартизації (ISO) мають бути застосовані національним органом стандартизації. Проте, як показує практика, проведення робіт із національної стандартизації щодо розроблення, перевіряння, скасування та прийняття нових національних нормативних документів вимагає певного фінансування, терміну часу, присутності заінтересованих сторін тощо. Відповідні роботи з національної стандартизації організовує та координує національний орган стандартизації — ДП «УкрНДНЦ».

3. ОБГОВОРЕННЯ

Розроблення основних термінів у сфері нанотехнологій та їхніх визначень відбувається інтенсивними темпами. Цьому сприяли дискусії, які упродовж тривалого часу стосувалися наукового, нормативного та споживчого використання. У міру розширення знань термінологія має ефективно передавати не тільки метрики наноматеріалів, що ґрунтуються на розмірі та формі, але й аспекти, що ґрунтуються на властивостях навмисно створених наноб'єктів і наноструктурованих матеріалів, у їхніх визначеннях. Проте й нині деякі категорії та підкатегорії наноструктурних матеріалів не є вичерпними.

Для багатьох спільнот значення таких термінів, як нанорозмір, наноматеріал і нанотехнологія, впливають із застосування одиниці вимірювання SI. Однак у стандартах серії ISO 80004 такі терміни, як наноб'єкт і нанорозмір, використовують розмір і геометричні границі для вираження фундаментальних і вимірюваних аспектів наноматеріалів. У випадку терміна «нанорозмір» визнається, що діапазон довжини наноб'єктів може виходити за межі точних границь, зазвичай пов'язаних із поняттям масштабу, вказуючи, що верхня та нижня границі є приблизними.

Деякі терміни, яких визначено у стандарті ISO 80004-1:2023, також використовують в інших галузях. Проте, з огляду на спе-

ціальне застосування, ці галузі можуть мати дещо різні визначення цих термінів.

Зауважимо, що відповідно до правил стандартизації формою співробітництва заінтересованих юридичних і фізичних осіб із метою організації та виконання робіт із міжнародної, регіональної, національної стандартизації у визначених сферах діяльності та за закріпленими об'єктами стандартизації є технічні комітети стандартизації. На жаль, в Україні не створено технічний комітет стандартизації, дзеркальний міжнародному, сферу діяльності якого було б спрямовано на стандартизацію у сфері нанотехнологій. Специфічні завдання створеного технічного комітету мали б на меті спрямовувати свою діяльність у відповідності до робіт дзеркального міжнародного технічного комітету, впроваджувати міжнародні стандарти застандартизованими методами прийняття, розробляти та перевіряти національні стандарти тощо.

Згідно із Законом України «Про стандартизацію» до роботи в технічних комітетах стандартизації залучаються уповноважені представники органів виконавчої влади, інших державних органів, органів місцевого самоврядування, суб'єктів господарювання та їхніх громадських об'єднань, організацій роботодавців та їхніх об'єднань, наукових установ і навчальних закладів, науково-технічних та інженерних товариств (спілок), громадських організацій споживачів (об'єднань споживачів), інших громадських об'єднань, професійних спілок, провідних науковців і фахівців. Членство в технічних комітетах стандартизації є добровільним. Організаційне забезпечення діяльності технічних комітетів стандартизації здійснюють їхні секретаріати. Функції секретаріату технічного комітету стандартизації покладаються національним органом стандартизації на організацію, що є юридичною особою (резидентом України) й офіційно заявить про намір виконувати функції секретаріату та підтвердить спроможність організаційно, технічно та фінансово забезпечити його діяльність. Організаційні засади створення технічного комітету стандартизації визначено національним стандартом «ДСТУ 1.14:2024 Національна стандартизація. Процедури створення, діяльності та припинення діяльності технічних комітетів стандартизації».

Принагідно зосередимо увагу на проблемах, що виникають під час застосування нормативних документів, прийнятих методом підтвердження або перевидання. Нагадаємо, що основними мовами опублікованих міжнародних нормативних документів є англійська та французька. Організування процесу прийняття міжнародних стандартів як національних методом підтвердження не є складним, тому що за такого методу ці стандарти застосовують мовою оригіналу. Прийняття ж міжнародних стандартів методом перевидання (передрук, переклад, перероблення) супроводжуєть-

ся певними складнощами.

На нашу думку, найбільш зручним методом для використання міжнародного стандарту як національного є метод перевидання (перекладу). Під час застосування методу перекладу виконують ідентичний переклад міжнародного нормативного документа. У цьому разі основна проблема полягає в забезпеченні високої якості перекладу нормативного документа й еквівалентності текстів стандартів. Відмінності між україномовним та англomовним технічними текстами, неправильні чи то неточні переклади можуть сприяти неоднозначному використанню термінів. Також некоректні технічні переклади можуть викривити зміст нормативного документа. Декілька років тому з боку ДП «УкрНДНЦ» вивчалися можливості щодо системного впровадження програмного забезпечення Trados для перекладу текстів стандартів. Але ж на сьогодні проблема перекладу науково-технічної термінології в Україні є ще далекою від остаточного вирішення.

Для розв'язання проблеми з якісного професійного перекладу стандартів, на думку авторів, можна запропонувати кілька шляхів. По-перше, користуватися послугами щодо перекладання відповідно до вимог, викладених у національному стандарті «ДСТУ EN ISO 17100:2017 (EN ISO 17100:2015, IDT; ISO 17100:2015, IDT) Послуги щодо перекладання. Вимоги до послуг щодо перекладання». По-друге, шляхом підвищення рівня знання іноземних мов серед фахівців відповідних спеціальностей. По-третє, у разі створення та функціонування технічного комітету стандартизації України саме у сфері нанотехнологій вирішення цієї проблеми частково можливо було б здійснити відповідно до правил проведення робіт із національної стандартизації.

4. ВИСНОВКИ

1. Нині дослідження у сфері нанотехнологій мають бути забезпечені комплексом взаємопов'язаних гармонізованих стандартів. Науковій спільноті та зацікавленим суб'єктам господарювання необхідно подбати про те, щоб найновішу наукову інформацію щодо нанотехнологій було застандартизовано, щойно вона стане доступною. Викладено результати аналізування переліку нових стандартів ISO щодо нанотехнологій та сфери їхнього застосування в кількості 23 міжнародних нормативних документів, яких було опубліковано у 2020–2024 рр. Проведено аналізу усіх чинних національних нормативних документів України в кількості 28 нормативних документів у сфері нанотехнологій. Для зручного ознайомлення й ефективного використання цих стандартів результати аналізування структуровано та систематизовано.

2. До основних напрямів стандартизації у сфері нанотехнологій

можна віднести стандарти серії ISO 80004 на терміни та визначення понять. Ці стандарти сприяють комунікації та стають дедалі більш конкретними та точними завдяки впровадженню результатів наукових досліджень. У контексті стандартів серії ISO 80004 термінологія передбачає структуроване та концептуальне представлення лексики, що використовується в нанотехнологіях. Послідовність використання застандартизованого тлумачення термінів у сфері нанотехнологій виключить неправильне застосування їх, забезпечить спілкування та розуміння під час розробки продукції, процесів і послуг або комерціалізації одержаних результатів, а також унеможливить певні ризики. Між термінами у стандартах серії ISO 80004 є ієрархічний зв'язок. Основні зміни порівняно з попередніми виданнями міжнародних стандартів серії ISO 80004 такі:

- міжнародні стандарти ISO/TS 80004-1:2015, ISO/TS 80004-2:2015, ISO/TS 80004-4:2011 та ISO/TS 80004-11:2017 об'єднано в один документ ISO 80004-1:2023;
- переглянуто визначення терміну «наноструктура»;
- додано термін і визначення «нанооб'єкти та їхні агрегати та агломерати (NOAA)»;
- друге видання міжнародного стандарту ISO/TS 80004-13:2024 скасовує та замінює перше видання ISO/TS 80004-13:2017, яке було технічно переглянуто.

Отже, термінологія у стандартах серії ISO 80004 має служити для полегшення спілкування стосовно нанотехнологій і практичного застосування з боку зацікавлених сторін у дослідженнях, виробництві, бізнесі, комерційних застосуваннях тощо.

3. Термінологічні бази даних для використання у стандартизації підтримуються та доступні на платформах онлайн-перегляду:

ISO — <http://www.iso.org/obp>;

IEC Electropedia — <http://www.electropedia.org>;

ДП «УкрНДНЦ» — <https://uas.gov.ua/natsionalnyi-fond-nd/katalog-natsionalnykh-standartiv-ta-k>.

4. Зважаючи на те, що терміни у сфері нанотехнологій спрямовані, насамперед, на розвиток раціональної ієрархічної системи визначень та однакового тлумачення під час їхнього застосування, доцільно відповідні міжнародні стандарти прийняти в Україні методом перекладу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *International Organization for Standardization, ISO*;
https://www.iso.org/search.html?PROD_isoorg_en%5Bquery%5D=Nanotechnologies&PROD_isoorg_en%5Bmenu%5D%5Bfacet%5D=standard
2. *Каталог нормативних документів та кодексів установлені практики*

[Catalog of regulatory documents and codes of good practice];

<https://uas.gov.ua/natsionalnyi-fond-nd/kataloh-natsionalnykh-standartiv-ta-k>

3. І. О. Сахнюк, Н. П. Рудак, Л. В. Кириленко, Г. М. Тітова, І. К. Федосєєва, *Міжнар. мол. наук.-техн. конф. «Молода наука — роботизація і нанотехнології сучасного машинобудування» (10–12 квітня 2024 р., Краматорськ–Вінниця–Тернопіль)*, с. 228–232; I. O. Sakhniuk, N. P. Rudak, L. V. Kyrylenko, H. M. Titova, and I. K. Fedoseieva, *Mizhnar. Mol. Nauk.-Tekhn. Konf. 'Moloda Nauka — Robotyzatsiia i Nanotekhnolohii Suchasnoho Mashynobuduvannia' (10–12 April, 2024, Kramatorsk–Vinnytsia–Ternopil)*, pp. 228–232;
http://www.ddma.edu.ua/docs/kafedry/tiup/konf/%D0%9C%D0%9E%D0%9B%D0%9E%D0%94%D0%90_%D0%9D%D0%90%D0%A3%D0%9A%D0%90_2024.pdf
4. *International Standard Published. ISO 80004-1:2023 Nanotechnologies — Vocabulary Part 1: Core Vocabulary*;
<https://www.iso.org/standard/79525.html>
5. *International Standard Published. ISO/TS 80004-13:2024 Nanotechnologies — Vocabulary Part 13: Graphene and Other Two-Dimensional (2D) Materials*; <https://www.iso.org/standard/82855.html>

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

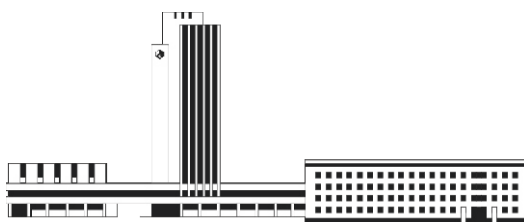
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 23
випуск 4
(2025)

Підписано до друку 25.12.2025. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 28,44. Обл.-вид. арк. 26,16.
Наклад 55 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



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Передплатний індекс 94919

ISSN 1816-5230

Інформація про передплату на збірник наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

Редакція щоквартального збірника наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) повідомляє читачів про передплату (що починається з поточного кварталу випуску). Цей збірник входить за індексом 94919 до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату:

1) через ТОВ «ПресЦентр Київ» / LLC 'PresCentr Kyiv' / (01019 Київ, Україна, а/с 185; тел./факс: +380 44 5361180 / +380 44 5361175; e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) чи то через Internet:

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (prescentr.kiev.ua) (Product Code: 14724);

2) через передплатну агенцію «Меркурій» / Subscription agency 'Mercury' (49000 Дніпро, Слобожанський проспект, буд. 10, корп. 2, кв. 51; 03056 Київ, вул. Вадима Гетьмана, буд. 27, оф. 74; тел.: +380 93 3935740 / +380 44 2210557; e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com);
3) безпосереднім перерахуванням від 390 грн. за один примірник випуску до 1560 грн. за один том (4 випуски у рік):

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

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЄДРПОУ): 05417331

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

Свідоцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передоплата 100%

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

Editorial Board of a Quarterly Collected Scientific Transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii' (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) advertises the subscription on an annual basis. Orders should be placed through one of the methods described below. Besides 1) the subscription *via* the LLC 'PresCentr Kyiv' / «ПресЦентр Київ» (with address: UA-01019 Kyiv, Ukraine, P.B. 185; tel. / fax: +380 44 5361180 / +380 44 5361175; e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) or *via* Internet:

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (prescentr.kiev.ua) (Product Code: 14724),

as well as besides 2) the subscription *via* Subscription agency 'Mercury' / «Меркурій» (with juridical address: UA-49000 Dnipro, Slobozhansky Ave., Bldg. 10/2, apt. 51; postal address in Kyiv: UA-03056 Kyiv, Vadym Hetman Str., Bldg. 27, off. 74; tel.: +380 93 3935740 / +380 44 2210557, e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com),

3) the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our collected scientific transactions, the persons and institutions interested in this title should make the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

The periodical frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii' is 160 USD (or 148 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' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11^Б Bulvarno-Kudryavska 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.

Prepayment is 100%.

Address of the Editorial Board: 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 'NNN')

Fax: +380 44 4242561. Phone: +380 44 4241221, +380 44 4249042.

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

The Editorial Board of this journal hopes for effective co-operation with its present and future readers and requests to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2025

