

УДК 666.295.016.5

И. А. Левицкий, М. В. Дяденко, С. В. Струнец
Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИХ БИОЦИДНЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Изложены результаты синтеза и исследования свойств лантансодержащих полуфриттованных глазурей для керамических плиток, обладающих требуемым комплексом физико-химических характеристик, включая антибактериальную активность.

Синтез покрытий осуществляется в поликомпонентной сырьевой смеси, включающей доломит, стеклофритту и оксид лантана La_2O_3 в сочетании со следующими постоянными составляющими: полевой шпат, кварцевый песок, глина огнеупорная и каолин в установленном соотношении.

Глушенные качественные глазурные покрытия получены однократным обжигом продукции при температуре $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ и продолжительности 60 ± 2 мин.

Определены зависимости декоративных, физико-химических и антибактериальных свойств от технологических факторов получения покрытий и их состава. Исследованы антибактериальные свойства в отношении тест-штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Изучены фазовые переходы в глазурных шихтах при их термической обработке. Исследованы фазовый состав и структура синтезированных покрытий во взаимосвязи с их физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: полуфриттованная глазурь, белизна, блеск, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, химическая устойчивость, растекаемость, износостойкость, антибактериальная активность.

Для цитирования: Левицкий И. А., Дяденко М. В., Струнец С. В. Особенности структуры и свойств лантансодержащих биоцидных глазурей // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 154–162.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-19.

I. A. Levitskii, M. V. Dyadenko, S. V. Strunets
Belarusian State Technological University

FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF LANTHANUM-CONTAINING BIOCIDAL GLAZES

The results of the synthesis and research of the properties of lanthanum-containing semi-frit glazes for ceramic tiles with the required range of physicochemical characteristics including antibacterial activity are presented.

The coatings are synthesized in a polycomponent raw material mixture including dolomite, glass frit and lanthanum oxide La_2O_3 in combination with the following permanent components: feldspar, quartz sand, refractory clay and kaolin in a determined ratio.

Crystallized high-quality glazes were obtained by single firing of products at a temperature of $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ and a duration of 60 ± 2 min.

The dependences of the influence of technological factors for the production of coatings and their composition on decorative, physicochemical and antibacterial properties are determined. Their antibacterial properties were studied in relation to the test strains of *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Phase transitions in glaze mixtures during their heat treatment have been studied. The phase composition and structure of the synthesized coatings are research in relation to their physicochemical properties.

Keywords: semi-frit glaze, whiteness, gloss, temperature coefficient of linear expansion, heat resistance, chemical resistance, spreadability, wear resistance, antibacterial activity.

For citation: Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Strunets S. V. Features of the structure and properties of lanthanum-containing biocidal glazes. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2005, no. 2 (295), pp. 154–162 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-19.

Введение. Актуальной задачей современного материаловедения является создание материалов, обеспечивающих антибактериальную защиту при сохранении декоративных и физико-химических свойств продукции. Особенно это актуально для керамических материалов, применяемых в зданиях и сооружениях учреждений здравоохранения, детских дошкольных и учебных заведений, фармацевтической и пищевой промышленности, спортивных сооружениях, общественных и жилых зданиях.

Для достижения высоких антибактериальных свойств исследовано применение добавок, содержащих оксиды серебра, меди, цинка, кобальта, молибдена, вольфрама и других металлов [1–10].

Ионы серебра обеспечивают наиболее выраженные антибактериальные свойства [11–13]. Весьма высокую биоцидность проявляет медь и ее соединения [14–17]. Это же характерно и для оксидов железа [18, 19]. Высокими биоцидными свойствами обладают оксиды WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 [20–24] и др. Известно, что комбинация ряда соединений придает высокую антибактериальность покрытиям за счет синергизма, реже наблюдается ее ослабление (потенционирование) [16].

Применяемые в настоящее время антибактериальные добавки наносятся микроскопическим слоем на сырую поверхность глазури и закрепляются обжигом. Сформированный поверхностный антибактериальный слой не обеспечивает длительную защиту вследствие истирающей нагрузки, вызванной интенсивным движением людского потока.

В литературе известны антибактериальные глазури для керамических изделий, содержащие в составе комплекса антибактериальных добавок La_2O_3 , вводимый в количестве 1–3 [25] и 5,2–6,4%¹ [26].

Основная часть. Целью работы явилось исследование индивидуального влияния оксида лантана (III) на свойства полуфриттованных глазурей для керамогранита.

В качестве основы для исследований использовалась многокомпонентная сырьевая смесь, содержащая, %: стеклофритта прозрачной глазури 15,0–22,5; доломит 20,0–32,5; оксид лантана технический 5,0–15,0 с шагом варьирования компонентов 2,5%. Постоянными составляющими, вводимыми общим количеством 45%, являлись полевой шпат, глинозем, кварцевый песок, каолин, глина огнеупорная в установленных при исследовании соотношениях, обеспечивающих формирование качественных покрытий.

Фритта, применяемая в качестве стеклообразующего компонента, синтезирована в системе $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$, характеризовалась высоким содержанием CaO ,

что обеспечивало высокую степень кристаллизации покрытий. Составы синтезированных глазурей приведены на рис. 1.



Рис. 1. Составы синтезируемых биоцидных глазурей

Варка фритты производилась из технических сырьевых материалов, включающих буру, кварцевый песок, глинозем, мел, доломит, соду кальцинированную и поташ. Стеклогранулят получали плавлением смеси сырьевых материалов во вращающейся печи при температуре $1450 \pm 20^\circ C$ с последующей грануляцией расплава выливанием в холодную воду.

В качестве электролита в глазурную суспензию вводился триполифосфат натрия в количестве 0,2% сверх 100%. Влажность суспензии составляла 32–35%. Помол осуществлялся в лабораторной мельнице Speedy (Италия). Степень помола суспензии контролировалась остатком на сите № 0063 (9428 отв./см²), составляющем 0,3–0,6%. Суспензия выстаивалась перед нанесением в течение 3 сут. Рабочая плотность глазури составляла 1820–1850 кг/м³. Она наносилась на высушенную до влажности не более 2% керамическую основу полуфабриката керамогранита, и образцы обжигались в роликовой конвейерной печи марки FMS-2950 в производственных условиях ОАО «Керамин» при температуре $1200 \pm 5^\circ C$ и продолжительности процесса 60 ± 2 мин.

Визуальная оценка качества покрытий позволила установить, что составы, содержащие от 5,0 до 7,5% La_2O_3 , характеризовались полупрозрачностью ввиду недостаточной степени заглушенности. Более высокое глушение наблюдалось при содержании La_2O_3 в количестве 10,0–15,0%. Все покрытия обеспечивали равномерный разлив, обладали бархатистой матовостью и отсутствием дефектов.

Определение физико-химических свойств глазурных покрытий, включая термостойкость, химическую устойчивость, морозостойкость и

¹ Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание, % (мас. %).

износостойкость, определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 27180–2019 «Плитки керамические. Методы испытаний» [27].

Значения блеска и белизны глазурей измерялись с помощью блескометра фотоэлектрического ФБ-2 (Россия). В качестве эталонов использовались пластинки из черного увиолевого стекла для измерения блеска и барита – для белизны. Погрешность определения составила $\pm 1\%$.

Показатели температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) определялись с применением горизонтального электронного дилатометра DIL 402 PC (Германия) по ГОСТ 10978–1983 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения» [28] с погрешностью $\pm 0,1 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Значения микротвердости получены при помощи прибора Wolpert Wilson (Германия) с погрешностью 1 МПа.

Фазовый состав покрытий исследовался на дифрактометре Д8 Advance (Германия) с погрешностью 0,5 град. с последующей расшифровкой дифрактограмм.

Процессы термических переходов, наблюдаемые при термообработке шихт глазурей, исследованы при помощи установки DSC 402 F3 (Германия) с погрешностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Структура глазурных покрытий изучалась с применением сканирующего лазерного микроскопа ConfotecMR350 3D (Республика Беларусь) с длиной волны 532 нм при комнатной температуре.

Микроскопические снимки с поверхностного глазурного слоя выполнялись при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония).

Антибактериальные свойства глазурей определялись в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск) в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Полученные покрытия должны были отвечать требованиям ГОСТ 13996–2019 «Плитки керамические. Общие технические условия» [29].

Декоративные свойства глазури характеризовались значениями блеска, лежащими в пределах 12–16%, и обеспечивали покрытиям матовость и антискользкие свойства.

Белизна глазурей, содержащих от 5,0 до 7,5% La_2O_3 , составляла 26–43%, ее значения повышались с ростом вводимого оксида лантана (III), выполняющего роль глушителя, а при содержании 10,0–15,0% – повышались до 32–61%. Зависимости белизны глазурей от содержания La_2O_3 , введенного взамен доломитовой муки, приведены на рис. 2.

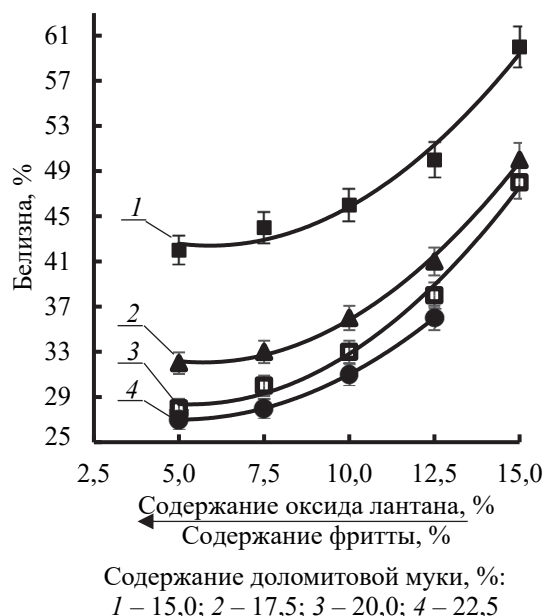


Рис. 2. Зависимости белизны глазурных покрытий от содержания оксида лантана, введенного взамен фритты, при постоянном количестве доломитовой муки

ТКЛР покрытий является важным показателем, определяющим согласованность стекловидного слоя глазури и керамической основы, значения ТКЛР которой составляют $(74,3–76,2) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Синтезированные покрытия характеризовались значением ТКЛР, находящимся в интервале $(69,7–75,1) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, и с ростом содержания La_2O_3 , вводимого взамен фритты, эти значения незначительно повышались по экспоненциальной зависимости, что представлено на рис. 3. Более существенное влияние на изменение ТКЛР оказывало количество доломита в исходной сырьевой смеси.

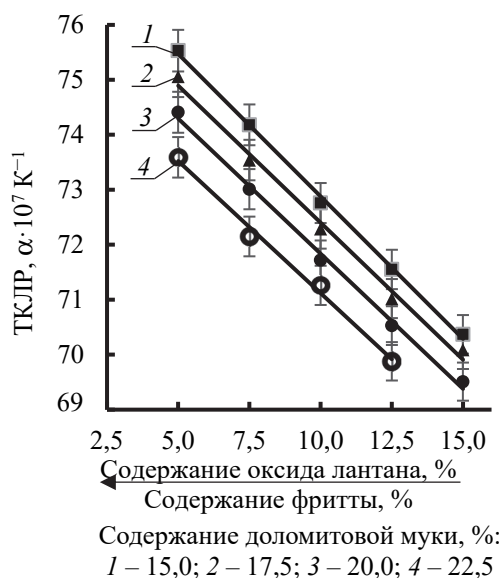


Рис. 3. Зависимости ТКЛР глазурных покрытий от содержания оксида лантана, введенного взамен фритты, при постоянном количестве доломитовой муки

Стеклофритта, значения ТКЛР которой составляли $(63,2-63,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, оказывала незначительное влияние на эту характеристику.

Показатели микротвердости исследованных глазурных составов находились в интервале 5412–6053 МПа. La_2O_3 , вводимый взамен фритты, обеспечивал некоторый рост данных характеристик, что может быть связано с повышением прочности химических связей в стеклах с ростом процесса кристаллизации, вызванного увеличением содержания La_2O_3 .

По физико-химическим свойствам синтезированные покрытия отвечали требованиям ГОСТ 13996. По износостойкости они относились к классу 3, а по химической устойчивости – к классу GA. Морозостойкость покрытий составляла более 100 циклов, по устойчивости к образованию пятен отвечали классу 3В, термостойкость покрытий составляла 150°C.

Характеристики свойств глазурей оптимальной области составов приведены в таблице.

Разработанные глазури обладали высокой антибактериальной активностью, о чем свидетельствуют представленные в таблице значения.

Производственные составы, используемые на ОАО «Керамин», характеризуются по отношению к штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 показателями значений $(0,52-0,60) \pm 0,1$ и $(0,40-0,56) \pm 0,1$ к штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Это свидетельствует о высоких бактерицидных свойствах синтезированных глазурей.

Рентгенофазовым анализом покрытий установлено наличие кристаллических фаз оксида лантана La_2O_3 (0,341; 0,298; 0,228 нм) и анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (0,404; 0,320; 0,318 нм).

Содержание кристаллической фазы La_2O_3 возрастает при повышении его содержания в составе покрытий. Установлено, что он присутствует в виде реликтовых зерен. Количество анортитовой составляющей определялось содержанием доломитовой муки, а также фритты в связи с высоким содержанием CaO в их составах (соответственно, 31,5 и 42,8% по массе).

Дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) определены фазовые превращения, наблюдаемые в сырьевых шихтах при их термообработке, проводимой в интервале температур от 20 до 1250°C.

В ходе исследований установлено, что при длительном хранении La_2O_3 марки ЛаО-Л происходит поглощение влаги из помещения, а также воздействие углекислого газа из атмосферного воздуха, что вызывает потери при прокаливании La_2O_3 , составляющие 15,3–16,1%. Это необходимо учитывать при составлении шихт полуфриттованных глазурей.

Кривые ДТА оксида лантана (III) и шихт глазурей приведены на рис. 4.

Как следует из рис. 4, на кривой ДСК оксида лантана (III) фиксируются следующие процессы: глубокий эндотермический эффект с минимумом при 384°C обусловлен превращением $\text{La}(\text{O}\square)_3$, образующимся при его хранении под действием влаги воздуха, в гидроксид оксид лантана ($\text{LaOO}\square$) [30] по реакции $2\text{La}(\text{O}\square)_3 \rightarrow 2\text{LaOO}\square + \square_2\text{O}$.

Минимум на кривой ДСК при 531,1°C связан с разложением $\text{LaOO}\square$ и образованием La_2O_3 по реакции $2\text{LaOO}\square \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \square_2\text{O}$. Окисление части La_2O_3 до La_2O_5 обусловлено неглубоким эндотермическим эффектом при 797,3°C.

Характеристики физико-химических и антибактериальных свойств лантасодержащих глазурей оптимальной области составов

Показатели	Значения свойств
Содержание La_2O_3 , %	10,0–12,5
Блеск покрытий, %	10–12
Белизна покрытий, %	53–64
ТКЛР глазурей, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	70,4–71,3
Микротвердость, МПа	5620–5840
Термостойкость, °C	150
Химическая устойчивость, класс	Класс GA
Морозостойкость, циклы	100
Износостойкость, степень	3 (средняя)
Устойчивость к образованию пятен	Класс 3В
Антибактериальная активность к тест-штаммам:	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	$(1,2-1,4) \pm 0,1$
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	$(0,68-0,82) \pm 0,1$

На рис. 4 также приведены кривые ДСК глазурей составов 3 и 5, содержащих соответственно 7,5 и 12,5% La_2O_3 .

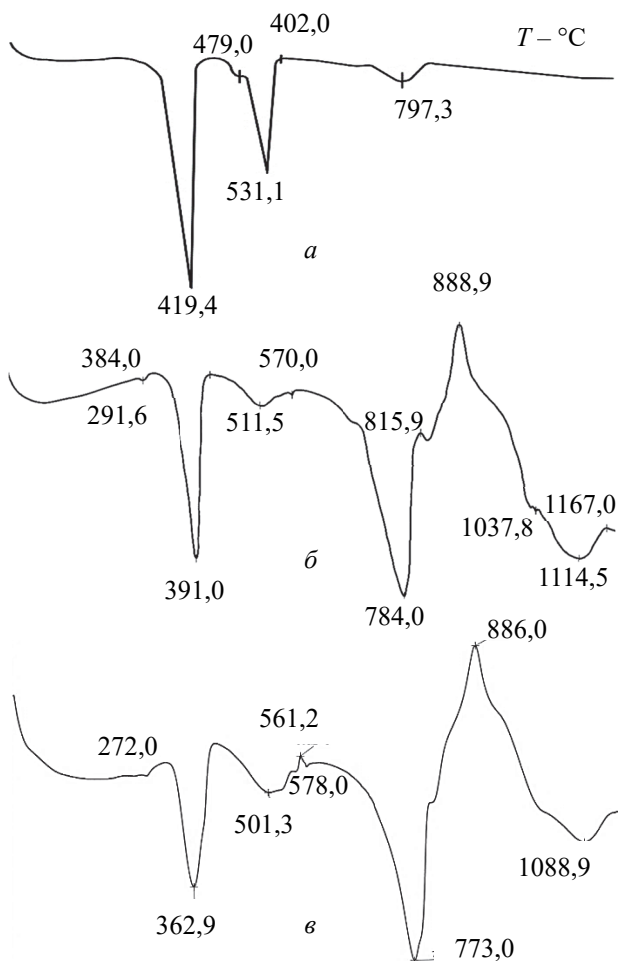


Рис. 4. ДСК оксида лантана (а) и шихт полуфриттованных глазурей, содержащих La_2O_3 в количестве 7,5 (б) и 12,5 (в)

Эндоэффекты малой интенсивности с минимумами при 291,6 и 272 °С обусловлены выделением межслойной и молекулярной воды из глинистых минералов, входящих в состав глазури [31]. Глубокие эндотермические эффекты на кривых глазурных шихт при 362,9 и 391 °С вызваны разложением гидроксида лантана с образованием LaOOH , а при 511,5 и 501,3 °С – $\text{La}(\text{OH})_3$.

Присутствующий эндоэффект небольшой интенсивности при максимальном содержании La_2O_3 характеризует его окисление до La_2O_5 со смещением в сторону более низких температур по сравнению с кривой нагревания оксида лантана (III). Эндоэффекты небольшой интенсивности при 570 и 578 °С связаны с полиморфными превращениями кварца. Глубокие эндоэффекты на кривых с минимумом при 784 и 773 °С вызваны разложением доломита с образованием MgO и CaCO_3 . Разложение CaCO_3 фиксируется эндотермическими эффектами при 784,0 и 773,0 °С. Рост тем-

пературы декарбонизации обусловлен повышением содержания доломита.

Экзотермический эффект с максимумом при 888,9 °С (содержание 7,5% La_2O_3) и 886,0 °С (содержание 12,5% La_2O_3) обуславливает кристаллизацию анортита.

Плавнение фритты зафиксировано неглубокими эндоэффектами с минимумами при 1037,9 и 1025 °С. Плавнение других составляющих глазури также обусловлено эндоэффектами, минимум которых соответствует 1114,5 и 1088,9 °С.

На рис. 5 приведены результаты исследования структуры полуфриттованных методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии).

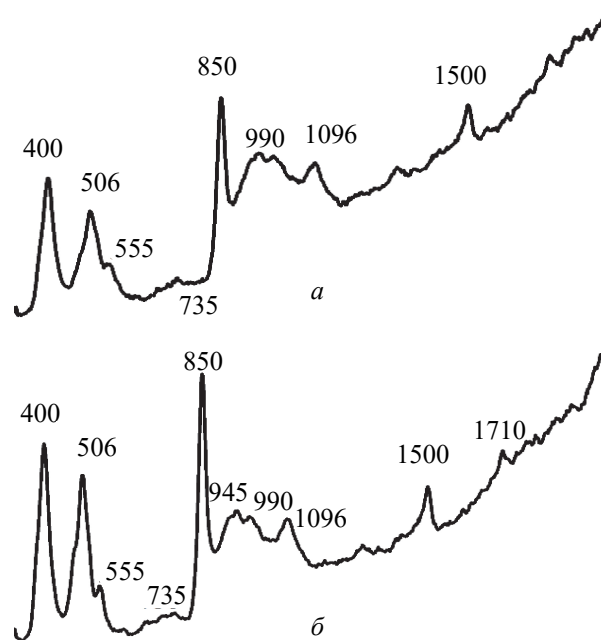


Рис. 5. Спектры КР глазурных покрытий составов 3 и 5, содержащих La_2O_3 в количестве 7,5 (а) и 12,5 (б)

Полосы пропускания в диапазоне 900–1100 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей Si–O кремнекислородной составляющей стекловидной фазы. Она представлена тетраэдрическими единицами $[\text{SiO}_4]$ различной степени связности (преимущественно Q_2 , Q_3 , Q_4) и асимметричными валентными колебаниями связи В–О в составе тетраэдров $[\text{BO}_4]$.

Наличие нескольких видов кремнекислородных тетраэдров Q_n (где n изменяется в пределах от 0 до 4 и указывает на количество мостиковых атомов кислорода) свидетельствует о значительном количестве структурных разрывов, вызванных наличием в составе опытных стекол оксидов щелочных и щелочноземельных металлов [32]. При этом интенсивность указанных пиков не изменяется с ростом содержания оксида лантана от 7,5 до 12,5%.

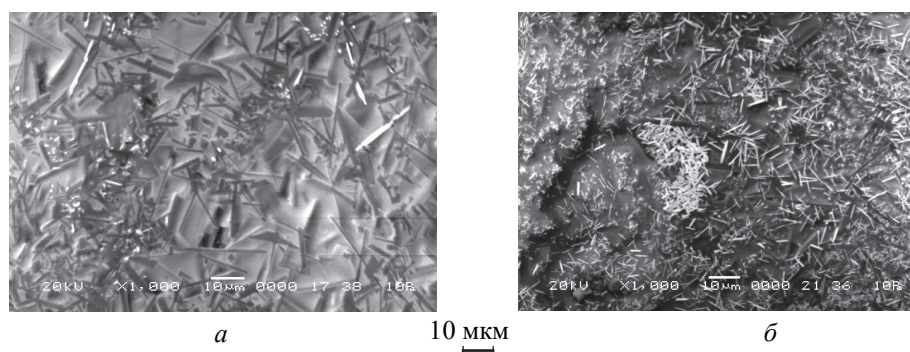


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия, содержащего 7,5 % (а) и 12,5 % (б) La_2O_3

Основные изменения наблюдаются в низко- и среднечастотной областях спектра и связаны, по нашему мнению, с различной долей кристаллической составляющей в исследуемых глазурях.

Наличие кристаллической фазы La_2O_3 подтверждается наиболее выраженными пиками с максимумами при 400, 506 и 850 см^{-1} . Интенсивность их возрастает пропорционально содержанию оксида лантана в исследуемых глазурях [33].

Электронно-микроскопические снимки глазурей составов, содержащих 7,5 и 12,5% La_2O_3 , приведены на рис. 6.

Характерной особенностью покрытий, содержащих 7,5% La_2O_3 , является наличие пластинчатых кристаллических образований с размером от 7,5 до 25 мкм, расположенных неравномерно по поверхности глазури. Стекловидная фаза составляет 31–35% от общей площади покрытия. Кристаллические образования по-разному ориентированы на поверхностном слое. Газовые включения незначительны.

С ростом содержания La_2O_3 до 12,5% характер поверхности глазурного слоя изменяется. Здесь отмечается формирование более мелких пластинчатых образований с размером 3–10 мкм. Количество стекловидной фазы снизилось до 25–27% площади покрытия. Кристаллические образования также расположены неравномерно.

Заключение. В процессе исследования установлена возможность получения полуфриттованных глазурных покрытий для керамогранита

с использованием в качестве добавки La_2O_3 в количестве от 7,5 до 12,5%. При этом формируются полуглазурные покрытия при количестве La_2O_3 от 7,5 до 10,0%, дальнейшее увеличение количества La_2O_3 приводит к формированию глушенных покрытий с высокой заглушенностью и укрывистостью. Сформированные покрытия обеспечивают матовую, бархатистую текстуру с выраженными антискользящими характеристиками.

Введение оксида лантана (La_2O_3) в состав глазурей приводит к ряду существенных изменений. Отмечается повышение белизны глазурей при одновременном снижении их блеска. Также наблюдается снижение коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) покрытия и увеличение его микротвердости. Эти эффекты указывают на формирование покрытия с выраженными структурными особенностями.

Лантаносодержащие глазури обладают высокой антибактериальной активностью в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

Проведенные на ОАО «Керамин» опытные исследования покрытия подтверждают возможность использования составов на действующем производстве, что обеспечивается наличием необходимого технологического оборудования и требует приобретения нужных сырьевых материалов и отработки технологических режимов.

Список литературы

1. Antibacterial activity of MgO nanoparticles based on lipid peroxidation by oxygen vacancy / K. Krishnamoorthy [et al.] // J. Nanopart Res. 2012. Vol. 14. P. 1063.
2. Morphology-dependent bactericidal activities of Ag/CeO₂ catalysts against Escherichia coli / L. Wang [et al.] // J. Inorg Biochem. 2014. Vol. 135. P. 45–53.
3. Ozcan S., Acikbas G., Acikbas N. C. Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surface // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 438, no. 30. P. 136–146.
4. Thongsuriwong K., Amornpitoksuk P., Suwanboon S. Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method // Adv. Powder. Technol. 2013. Vol. 24, no. 1. P. 275–280.
5. Akhavan O., Ghaderia E. Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts // Surf. Coat. Technol. 2020. Vol. 205, no. 1. P. 219–223.

6. Acikbas G., Acikbas N. C. Copper oxide- and copper-modified antibacterial ceramic surfaces // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 105. P. 873–887.
7. Improved high temperature stability of anatase TiO₂ photocatalysts by N, F, P dropping / R. Fagan [et al.] // *Mater. Des.* 2016. Vol. 96, no. 15. P. 44–53.
8. X-ray absorption fine structure analysis of Ag and Zn in the glaze of anti-bacterial ceramics / Y. Kato [et al.] // *Mater. Res. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 33, no. 4. P. 60–65.
9. Antibacterial behavior of copper glazes: effect of copper (II) oxide concentrations and sintering atmospheres / J. □. Choi [et al.] // *J. Korean Ceram. Soc.* 2021. Vol. 58, no. 3. P. 287–296.
10. Colomban P., Schreiber □. D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass // *J. Raman Spectrosc.* 2005. Vol. 36, no. 9. P. 884–890.
11. Букина Ю. А., Сергеева Е. А. Антибактериальные свойства и механизм действия наночастиц и ионов серебра // *Вестник Казан. технол. ун-та.* 2012. Т. 14, № 5. С. 170–172.
12. Taylor P. L., Ussher A. L., Burrell R. E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part 1: Chemical and biological properties // *Biomaterials.* 2005. Vol. 35, no. 26. P. 7221–7229. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.040>.
13. Silvelnanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection / F. Furno [et al.] // *J. Antimicrob. Chemother.* 2004. Vol. 54, no. 6. P. 1019–1024. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh478>.
14. Веселовский А. В. Исследование механизма взаимодействия ионов меди с бактериями *Escherichia coli*: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.02. М., 2019. 19 с.
15. Grass G., Rensing C., Solioz M. Copper as Antimicrobial surface // *Appl. Environ. Microbiol.* 2011. Vol. 77, no. 5. P. 1541–1547. <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>.
16. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions / S. Mathews [et al.] // *Appl. Environ. Microbiol.* 2013. Vol. 79, no. 8. P. 2605–2611. <https://doi.org/10.1128/AEM.03608-12>.
17. Левицкий И. А., Шиманская А. Н. Металлизированные глазурные покрытия для керамогранита, обладающие биоцидными свойствами // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология.* 2018. № 2. С. 132–139.
18. One-step fabrication of magnetic γ -Fe₂O₃ / Polyrhoolanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties / □. Kong [et al.] // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 6735–6737. <https://doi.org/10.1039/C0CC000767>.
19. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus* / N. Tran [et al.] // *Int. J. Nanomed.* 2010. Vol. 5. P. 277–283. <https://doi.org/10.2147/ijn.s.9220>.
20. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces / C. Zolljrank [et al.] // *Mater. Sci. Eng., C.* 2021. Vol. 32, no. 1. P. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>.
21. Robust antibacterial activity of tungsten oxide (WO₃-x) nanodots / G. Duan [et al.] // *Chem. Res. Toxicol.* 2019. Vol. 32, no. 7. P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00399>.
22. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity // *Am. J. Appl. Ind. Chem.* 2017. Vol. 3, no. 3. P. 38–42. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20170304.12>.
23. Enhanced photocatalytic activity of V₂O₅ nanorods for the photodegradation of organic dyes: a detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity / S. K. Jayaraj [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. Vol. 85. P. 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.006>.
24. Левицкий И. А., Дяденко М. В., Кучерова Д. В. Влияние оксидов металлов переменной валентности на физико-химические и антибактериальные свойства полуфриттованных глазурей // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2024. Т. 60, № 3. С. 254–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-254-264>.
25. Керамическая глазурь с композитной антибактериальной функцией: пат. 105731801А Китай / □uang Qunhao. Оpubл. 06.07.2016. URL: [https://patents.google.com/patent/CN105731801/en?g=\(antibacterial+glaze+La₂O₃\)&.patents=fase&og=antibacterial+glaze+La₂O₃](https://patents.google.com/patent/CN105731801/en?g=(antibacterial+glaze+La2O3)&.patents=fase&og=antibacterial+glaze+La2O3) (дата обращения: 16.10.2024).
26. Антибактериальная глазурь, содержащая экстракт традиционной китайской медицины: пат. 105503162А Китай / □uang Qunhao. Оpubл. 20.04.2016. URL: [https://patents.google.com/patent/CN105503162A/en?g=\(antibacterial+glaze+La₂O₃\)&.patents=fase&og=page=1](https://patents.google.com/patent/CN105503162A/en?g=(antibacterial+glaze+La2O3)&.patents=fase&og=page=1) (дата обращения: 16.10.2024).
27. Плитки керамические. Методы испытаний: ГОСТ 27180–2019. М.: Стройиздатинформ, 2019. 58 с.
28. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения: ГОСТ 10978–83. М.: Изд-во стандартов, 1983. 10 с.
29. Плитки керамические. Общие технические условия: ГОСТ 13996–2019. М.: Стандартинформ, 2019. 36 с.
30. Химическая энциклопедия / редкол.: И. Л. Кнунянц [и др.]. М.: Советская Энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.
31. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова [и др.]. Л.: Недра, 1974. 399 с.

32. Исследование щелочноземельных боросиликатных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния / Л. А. Неволина [и др.] // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 1. С. 29–36. DOI: 10.31857/S0132665121010091.

33. Deera A. V., Murugasen P., Sagadevan S. A study of the structural, spectroscopic, and dielectric properties of La₂O₃ doped borate glass // J. Mater. Sci. Mater Electron. 2017. Vol. 28, no. 6. P. 10780–10784. DOI: 10.1007/s 10854–017–6855–0.

References

1. Krishnamoorthy K., Manivanan G., Kim S. J., Jeyasubramanian K., Premanathan M. Antibacterial activity of MgO nanoparticles based on lipid peroxidation by oxygen vacancy. *J. Nanopart Res.*, 2012, vol. 14. P. 1063.
2. Wang L., Qie Q., Yu Y., Sun L., Liu S., Zhang C., Qie L. Morphology-dependent bactericidal activities of Ag/CeO₂ catalysts against *Escherichia coli*. *J. Inorg Biochem.*, 2014, vol. 135, pp. 45–53.
3. Ozcan S., Acikbas G., Acikbas N. C. Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surface. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 438, no. 30, pp. 136–146.
4. Thongsuriwong K., Amornpitoksuk P., Suwanboon S. Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method. *Adv. Powder. Technol.*, 2013, vol. 24, no. 1, pp. 275–280.
5. Akhavan O., Ghaderia E. Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts. *Surf. Coat. Technol.*, 2020, vol. 205, no. 1, pp. 219–223.
6. Acikbas G., Acikbas N. C. Copper oxide- and copper-modified antibacterial ceramic surfaces. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, vol. 105, pp. 873–887.
7. Fagan R., McCormack D. E., Pinder S. J., Pillai S. C. Improved high temperature stability of anatase TiO₂ photocatalysts by N, F, P doping. *Mater. Des.*, 2016, vol. 96, no. 15, pp. 44–53.
8. Kato, Isu N., Yamazaki S., Nakahira A., Numako C., Saito N., Takai O. X-ray absorption fine structure analysis of Ag and Zn in the glaze of anti-bacterial ceramics. *Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2008, vol. 33, no. 4, pp. 60–65.
9. Choi J. Q., Kim J. Q., Qian K. S., Kim U. S. Antibacterial behavior of copper glazes: effect of copper (II) oxide concentrations and sintering atmospheres. *J. Korean Ceram. Soc.*, 2021, vol. 58, no. 3, pp. 287–296.
10. Colomban P., Schreiber Q. D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *J. Raman Spectrosc.*, 2005, vol. 36, no. 9, pp. 884–890.
11. Bukina Yu. A., Sergeeva E. A. Antibacterial properties and mechanism of action of silver nanoparticles and ions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 14, no. 5, pp. 170–172 (In Russian).
12. Taylor P. L., Ussher A. L., Burrell R. E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part 1: Chemical and biological properties. *Biomaterials*, 2005, vol. 35, no. 26, pp. 7221–7229. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.040>.
13. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L., Qowdle S.M., Bayston R., Brown P. D., Winship P.D., Reid Q.J. Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2004, vol. 54, no. 6, pp. 1019–1024. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh478>.
14. Veselovskiy A. V. *Issledovaniye mekhanizma vzaimodeystviya ionov medi s bakteriyami Escherichia coli. Avtoreferat dissertatsii kandidata biologicheskikh nauk* [Study of the mechanism of interaction of copper ions with *Escherichia coli* bacteria. Abstract of thesis PhD (Biological)]. Moscow, 2019. 19 p. (In Russian).
15. Grass G., Rensing C., Solioz M. Copper as Antimicrobial surface. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2011, vol. 77, no. 5, pp. 1541–1547. <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>.
16. Mathews S., Qans M., Mücklich F., Solioz M. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2013, vol. 79, no. 8, pp. 2605–2611. <https://doi.org/10.1128/AEM.03608-12>.
17. Levickiy I. A., Shimanskaya A. N. Metalized glaze coatings for porcelain tiles with biological properties. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2018, no. 2, pp. 132–139 (In Russian).
18. Kong Q., Kong J., Song J., Jang J. One-step fabrication of magnetic γ -Fe₂O₃ / Polyrhoolanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties. *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, pp. 6735–6737. <https://doi.org/10.1039/C0CC000767>.
19. Tran N., Mir A., Mallik D., Sinha A., Nayar S., Webster T. J. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. *Int. J. Nanomed.*, 2010, vol. 5, pp. 277–283. <https://doi.org/10.2147/ijn.s.9220>.
20. Zolljrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J.P. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces. *Mater. Sci. Eng., C.*, 2021, Vol. 32, no. 1, pp. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>.

21. Duan G., Chen L., Jing Z., Luna P. D., Wen L., Zhang L., Zhao L., Xu J., Li Z., Yang Z., Zhou R. Robust antibacterial activity of tungsten oxide ($\text{WO}_3\text{-x}$) nanodots. *Chem. Res. Toxicol.*, 2019, vol. 32, no. 7, pp. 1357–1366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00399>.
22. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity. *Am. J. Appl. Ind. Chem.*, 2017, vol. 3, no. 3, pp. 38–42. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20170304.12>.
23. Jayaraj S. K., Sadishkumar V., Thirumurugan A., Paramasivam T. Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: a detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2018, vol. 85, pp. 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.006>.
24. Levitsky I. A., Dyadenko M. V., Kucheryova D. V. The influence of variable valence metal oxides on the physicochemical and bacterial properties of semi-fritted glazes. *Vestsi Natsyyanal' nay akademii navuk Belarusi* [News of the National Academy of Sciences of Belarus], series of Chemical sciences, 2024, vol. 60, no. 3, pp. 254–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-254-264> (In Russian).
25. Qunhao □. Ceramic glaze with a composite antibacterial function. Patent China 105731801A, 2016.
26. Qunhao □. Antibacterial glaze containing an extract of traditional Chinese medicine. Patent China 105503162A, 2016.
27. GOST 27180–2019. Ceramic tiles. Testing methods. Moscow, Stroyizdatinform Publ., 2019. 58 p. (In Russian).
28. GOST 10978–83. Inorganic glass and glass-crystalline materials. Method for determining the temperature coefficient of linear expansion. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 10 p. (In Russian).
29. GOST 13996–2019. Plitki keramicheskie. General technical conditions. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 36 p. (In Russian).
30. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia] / ed. I. L. Knunyants, N. S. Zefirov, N. N. Kulov. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1990, vol. 2, 671 p. (In Russian).
31. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. *Termicheskiiy analiz mineralov i gornyykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad, Nedra Publ., 1974. 399 p. (In Russian).
32. Nevolina L. A., Koroleva O. N., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G. Study of alkaine earth borosilicate glasses by Raman spectroscopy. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2021, vol. 47, no. 1, pp. 29–36. DOI: 10.31857/S0132665121010091 (In Russian).
33. Deera, A. V., Murugasen P., Sagadevan S. A study of the structural, spectroscopic, and dielectric properties of La_2O_3 doped borate glass. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017, vol. 28, no. 6, pp. 10780–10784. DOI 10.1007/s 10854–017–68.

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла, керамики и вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, доцент, начальник научно-исследовательской части. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko@belstu.by

Струнец Светлана Владимировна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: strunets_vv_svetlana@mail.ru

Information about the authors

Levitskii Ivan Adamovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass, Ceramics and Binding materials Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Dyadenko Mikhail Vasil'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, □ead of the Research Department. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

Strunets Svetlana Vladimirovna – student, Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: strunets_vv_svetlana@mail.ru

Поступила 11.07.2025