

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

М. В. Шестакова, О. Б. Ляшенко, Р. Ю. Іванова, О. О. Шпота,
С. М. Перетяка, К. А. Філіпцова

ВИВЧЕННЯ УМОВ СИНТЕЗУ, СКЛАДУ ТА БУДОВИ ТЕТРАФТОРОБОРАТНИХ
КОМПЛЕКСІВ Ni (II) З ІЗОМЕРНИМИ ФЕНІЛЕНДІАМІНАМИ51

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

О. П. Федорчук, О. І. В'юнов, Т. О. Плутенко, Ю. Д. Ступін, А. Г. Білоус

НАДВИСОКОЧАСТОТНІ ДІЕЛЕКТРИКИ ДЛЯ ПЛАНАРНИХ
СТРУКТУР 5G FR3- ДІАПАЗОНУ60

Ф. Д. Манілевич, Ю. К. Пірський, А. К. Богданова, А. В. Куций

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ЛУЖНОГО РОЗЧИНУ
НА КАТОДАХ, СПЕЧЕНИХ ІЗ ПОРОШКІВ НІКЕЛЮ,
ВОЛЬФРАМУ ТА СИЛІЦИДУ ВОЛЬФРАМУ73

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

**M.V. Shestakova, O.B. Lyashenko, R.Y. Ivanova, O.O. Shpota,
S.M. Peretyaka, K.A. Filiptsova**

INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS CONDITIONS, COMPOSITION AND
STRUCTURE OF Ni (II) TETRAFLUOROBATE COMPLEXES WITH ISOMERIC
PHENYLENEDIAMINE.....51

PHISICAL CHEMISTRY

O. P. Fedorchuk, O. I. V'yunov, T. O. Plutenko, Yu. D. Stupin, A. G. Bilous

MICROWAVE DIELECTRICS FOR APPLICATIONS IN THE 5G FR3 RANGE.....60

F.D. Manilevich, Yu.K. Pirskyy, A.K. Bogdanova, A.V. Kutsyi

REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION FROM ALKALINE SOLUTION AT
CATHODES SINTERED FROM NICKEL, TUNGSTEN AND TUNGSTEN SILICIDE
POWDERS.73

ВИВЧЕННЯ УМОВ СИНТЕЗУ, СКЛАДУ ТА БУДОВИ ТЕТРАФТОРОБОРАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Ni (II) З ІЗОМЕРНИМИ ФЕНІЛЕНДІАМІНАМИ

М. В. Шестакова^{1*}, О. Б. Ляшенко¹, Р. Ю. Іванова¹,
О. О. Шпота¹, С. М. Перетяка¹, К. А. Філіпцова²

¹Одеський національний морський університет,
вул. Мечникова, 34, Одеса 65029, Україна;

²Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського»,

вул. Старопортофранківська, 26, м. Одеса 65020, Україна

*e-mail: marshe2004@ukr.net

У результаті дослідження синтезовано комплексні тетрафтороборати Ni (II) з нітроген-вмісними органічними основами (L) *o*-, *m*- і *n*-фенілендіаминами (ФДА). За допомогою низки фізико-хімічних методів дослідження визначено склад та будову синтезованих комплексних сполук. Встановлено, що для *m*- та *n*-ізомерів утворюються комплекси загальної формули $[\text{NiL}_4](\text{BF}_4)_2$ незалежно від умов синтезу. У випадку *o*-ФДА синтез без розчинника за співвідношення компонентів 1:2 дав комплекс $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$. Використання розчинника призвело до утворення різнолігандного комплексу за рахунок включення в координаційну сферу двох молекул води $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$. За допомогою ІЧ-спектроскопії визначено центри координації органічних лігандів та характер зв'язування групи BF_4^- . В ІЧ-спектрах комплексних тетрафтороборатів величини зсуву смуг $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ у низькочастотну область свідчать про утворення координаційного зв'язку метал – нітроген. Зміна смуг поглинання *o*-ФДА в ІЧ-спектрах відповідних комплексів відповідає бідентатному характеру цього ліганду. Характер смуг валентних і деформаційних коливань тетрафтороборат-іону у сполуках із *m*- та *n*-фенілендіаминами та $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ свідчить про збереження типу симетрії T_d аніону і про його зовнішньосферну координацію. У спектрі $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ коливальні характеристики тетрафтороборат-іона вказують на «напівкоординацію» тетрафтороборат-іона. На підставі аналізу спектрів дифузного відбиття та даних вимірів магнітної сприйнятливості встановлено октаедричну структуру координаційного поліедра для $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ та тетраедричну для сполук із *m*- та *n*-ФДА. Комплекс $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ має пласко-квадратну структуру. Результати проведених досліджень підтверджують отриману раніше залежність складу та будови комплексних тетрафтороборатів від електронодонорної здатності органічних лігандів.

Ключові слова: комплексні тетрафтороборати нікелю, фенілендіаміни, електронодонорна здатність, координація органічних лігандів, тетрафтороборат-іон.

ВСТУП. Особливістю тетрафтороборатних комплексів металів з органічними лігандами є те, що в цих сполуках група BF_4^- може мати різний характер зв'язування. Оскільки іон BF_4^- має геометрію правильного тетраедра, у якому атом бора є ковалентно насиченим, то справедливо припустити переважно іонний характер зв'язування BF_4^- у комплексних сполуках. Водночас тетрафтороборат-іон може виступати як моно- чи бідентатний ліганд або знаходитися в стані проміжному між ковалентно зв'язаним та іонним, який отримав у літературі назву «напівкоординації» [1–3].

Раніше на прикладі низки тетрафтороборатних комплексів металів (M) із нітрогенвмісними органічними основами (L) було встановлено можливе існування двох станів іона BF_4^- – «напівкоординації» і протіону [4–8]. При цьому визначальне значення для стану тетрафтороборат-іона в координаційних сполуках у разі двозарядних металів має електронодонорна здатність органічного ліганду. Дія цього фактору полягає у визначенні числа молекул органічного ліганду, які беруть участь у координації, що, своєю чергою, визначає характер зв'язування тетрафтороборат-іона. Так, для відносно слабких органічних основ, pK_a яких не перевищує 5, до складу внутрішньої сфери можуть входити шість молекул органічного ліганду. Якщо pK_a основи лежить в інтервалі 5–7, то склад сполук може бути представлено як $\text{ML}_4(\text{BF}_4)_2$. Утворення різнолігандних комплексів, координаційна сфера яких містить дві молекули органічного ліганду і дві групи BF_4^- , має місце у випадку відносно сильних основ, pK_a яких перевищує 8. Таким чином, при утворенні подібних координаційних

сполук певного складу у випадку двозарядних металів переважає електронодонорна здатність органічного ліганду.

Також встановлено, що в комплексах загальної формули $[\text{ML}_2(\text{BF}_4)_2]$ з сильними органічними основами реалізується «напівкоординація» аніона BF_4^- , тому що зі збільшенням електронодонорної здатності ліганду взаємодія між тетрафтороборат-іоном і атомом металу стає більш ефективною [4]. Слід зазначити, що координаційне зв'язування тетрафтороборат-іона реалізується у комплексах, де органічними лігандами є просторово неутруднені сполуки відносно простої будови.

Зазначену роботу виконано як продовження систематичних досліджень тетрафтороборатних комплексів металів із нітрогенвмісними органічними основами з метою визначення основних факторів, що впливають на стан тетрафтороборат-аніона в комплексах. Як об'єкти дослідження обрано тетрафтороборатні комплекси нікелю (II) з ізомерними фенілендіамінами. Вибір цих органічних сполук дозволив отримати додаткове експериментальне підтвердження встановленої залежності між основністю органічного ліганду та складом координаційної сфери комплексу для лігандів із середніми значеннями pK_a .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Комплексні тетрафтороборати Ni (II) з *o*-, *m*- і *n*-фенілендіамінами загальної формули $\text{NiL}_n(\text{BF}_4)_2$, де L – *o*-фенілендіамін (*o*-ФДА, pK_a 4,57), *m*-фенілендіамін (*m*-ФДА, pK_a 5,11), *n*-фенілендіамін (*n*-ФДА, pK_a 6,31), синтезовано препаративним шляхом.

Для вивчення можливостей одержання продуктів різного складу синтез здійсню-

вали за різних стехіометричних співвідношень метал : органічний ліганд. З огляду на найбільш характерні для досліджуваного металу координаційні числа було обрано співвідношення 1:2, 1:4, 1:6. Синтез здійснювали без розчинника (спосіб а) та з використанням розчинника (спосіб б) із розрахунку на 5 г готового продукту:

а) карбонат Ni(II) розчиняли в тетрафтороборній кислоті (щоб уникнути гідролізу тетрафтороборат-іона використовували концентровану тетрафтороборну кислоту) у стехіометричних кількостях із наступним додаванням відповідної органічної основи у зазначених співвідношеннях метал : органічний ліганд. Реакційну суміш нагрівали на водяній бані за 60 °С упродовж 1 години, а потім залишали на 1 добу. Виділені осаді відфільтровували, промивали діетиловим ефіром, висушували до постійної маси;

б) за цим способом сполуки синтезували зі збереженням вищенаведеної схеми експерименту з однією зміною: органічний ліганд додавали, попередньо розчинивши його в метанолі. Однак вихід продукту в цьому випадку був у 2 рази меншим (30–35%), ніж при синтезі за першою методикою (60–75%).

Отримані комплексні тетрафтороборати є кольоровими продуктами, достатньо стійкими на повітрі, практично нерозчинними у воді та малорозчинними у низці органічних розчинників різної природи. Індивідуальність сполук підтверджено даними рентгенофазового аналізу.

Склад синтезованих сполук встановлено за допомогою елементного, атомно-абсорбційного та титриметричного аналізу згідно з методиками, наведеними в [5, 6]. ІЧ- спектри поглинання (220–4000 см⁻¹) комплексів

і лігандів у вигляді таблеток із KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми PerkinElmer. Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі Lambda 9 (PerkinElmer) із MgO (100βMgO) як стандарт. Вимірювання електропровідності розчинів сполук та магнітної сприйнятливості здійснювали, як наведено у [5, 6].

Відповідно до результатів проведених аналізів, наведених у таблиці 1, сполуки загальної формули NiL₄(BF₄)₂ утворюються для *m*- та *n*-ізомерів незалежно від методу синтезу. У випадку *o*-ФДА синтез без розчинника за співвідношення компонентів 1:2 отримано комплекс [Ni(*o*-ФДА)₂](BF₄)₂. Використання розчинника (метанолу) призвело до включення в координаційну сферу двох молекул води [Ni(*o*-ФДА)₂(H₂O)₂](BF₄)₂.

Результати вимірювань молярної електропровідності розчинів синтезованих сполук у диметилформаміді (таблиця 1) свідчать про те, що комплекси є триіонними електrolітами загальної формули [NiL₄](BF₄)₂, у випадку *o*-ФДА – [Ni(*o*-ФДА)₂](BF₄)₂ та [Ni(*o*-ФДА)₂(H₂O)₂](BF₄)₂.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень представлено у таблиці 2. В ІЧ-спектрах комплексних та тетрафтороборатів найбільші зміни зафіксовано в області валентних коливань NH₂-груп органічних лігандів. Величини зміщення в низькочастотну область смуг валентних асиметричних коливань аміногрупи ν_{as}(NH₂) та валентних симетричних коливань ν_s(NH₂) поряд із низькочастотним зміщенням в області 1580–1600 см⁻¹ дозволяє говорити про бідентатний характер зв'язування *o*-ФДА в комплексі [Ni(*o*-ФДА)₂](BF₄)₂ [9–11]. У випадку комплексів із *n*- та *m*-ізомерами розщеплення та низькочастотне зміщення

смуток коливання аміногруп, а також наявність смуг, що належать до вільних аміногруп, свідчить про координацію нікелю по атому азоту однієї з NH₂-груп. Зниження

частот валентних коливань зв'язку C-N свідчать про ослаблення цього зв'язку, що також є результатом комплексоутворення [9–11].

Таблиця 1

Склад та результати вимірювань молярної електропровідності комплексних тетрафтороборатів Ni (II) з ФДА

Table 1.

Stoichiometry and results of molar electrical conductivity measurements of complex tetrafluoroborates Ni (II) with FDA.

Сполука	Атомно-абсорбційний аналіз, % (обчислено/знайдено)		Титриметричний аналіз, % (знайдено)	μ, Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹ (ДМФА)
	Ni	B	Ni	
[Ni(<i>o</i> -ФДА) ₂](BF ₄) ₂	13.08/13.38	4.81/4.73	13.35	150
[Ni(<i>o</i> -ФДА) ₂ (H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	12.11/12.00	4.46/4.65	12.42	155
[Ni(<i>m</i> -ФДА) ₄](BF ₄) ₂	8.83/8.50	3.25/3.36	8.97	160
[Ni(<i>n</i> -ФДА) ₄](BF ₄) ₂	8.83/8.91	3.25/3.42	8.43	150

Таблиця 2

Основні коливальні частоти (см⁻¹) в ІЧ-спектрах комплексних тетрафтороборатів Ni(II)

Table 2.

Basic vibrational frequencies (cm⁻¹) in IR-spectrum of the complex tetrafluoroborates of Ni(II).

Сполука	ν _{as} (NH ₂)	ν _s (NH ₂)	ν (кільця)	ν ₃ (BF ₄ ⁻)	ν ₄ (BF ₄ ⁻)	ν(Ni-N)
<i>o</i> -ФДА	3390 с.	3290 сер.	1500 с. 1600 сер.			
[Ni(<i>o</i> -ФДА) ₂](BF ₄)	3220 сер.	3130 сер.	1470сер. 1590 сер.	975 сл., 1015 сер., 1090 сер.	510 сер. 525 сер.	250сл.
[Ni(<i>o</i> -ФДА) ₂ (H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	3240 с.	3150 сер.	1460 с. 1580 сер.	1020 д.с.ш.	525 сер.	260 сл.
<i>m</i> -ФДА	3400 с.	3300 с.	1500 с. 1600 с.			
[Ni(<i>m</i> -ФДА) ₄](BF ₄)	3320 сер.	3250 сер.	1480с. 1590 сер.	1040 д.с.ш.	525 сер.	280 сер.
<i>n</i> -ФДА	3390 сер.	3300 сер.	1510 с. 1600 сл.			
[Ni(<i>n</i> -ФДА) ₄](BF ₄)	3310 сер.	3230 сер.	1490 сер. 1580 сер.	1050 д.с.ш.	520 сер.	270 сер.

В ІЧ-спектрі комплексу $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ присутні смуги коливання координованих молекул води: $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ – область валентних коливань ОН-групи, $1630\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ – область деформаційних коливань H_2O , $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$ – віялові та маятникові коливання координованої води. Крім цього, в області $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ чітко зареєстровано смуги, що відповідають коливанням $\nu(\text{Ni-O}(\text{H}_2\text{O}))$.

Утворення координаційних зв'язків $\text{Ni}\leftarrow\text{N}$ в усіх отриманих комплексах підтверджується наявністю смуг коливання $\nu(\text{Ni-N})$ у довгохвильовій області ($230\text{--}270\text{ см}^{-1}$) [12].

Відносно простим і надійним, що дає досить повну інформацію про стан іона BF_4^- у комплексах, а в силу цього і найбільш розповсюдженим методом є ІЧ-спектроскопія: за характером розщеплення чи появою смуг коливання можна говорити про ступінь зниження симетрії зазначеного аніона і, отже, про характер його координації. Як відомо [12, 13], вільний тетрафтороборат-іон T_d симетрії має 9 коливальних ступенів свободи, розподілених між чотирма нормальними коливаннями: повносиметричним валентним $\nu_1(A_1)$ (760 см^{-1}) і двічі виродженим антисиметричним деформаційним $\nu_2(E)$ (360 см^{-1}), тричі виродженим антисиметричним валентним $\nu_3(F_2)$ (1100 см^{-1}) і деформаційним $\nu_4(F_2)$ (530 см^{-1}). Усі ці коливання активні в спектрах КР, тоді як в ІЧ-спектрах активними є тільки ν_3 та ν_4 . Однак участь BF_4^- іона навіть у дуже слабких взаємодіях різного характеру викликає зниження симетрії цього аніона, що призводить до зняття виродження і заборони з коливальних переходів, унаслідок чого в ІЧ-спектрі смуги активних коливань розщеплюються, а неактивні коливання ста-

ють активними. Причому якщо симетрія цього аніона знижується до C_{3v} , то у спектрах з'являються вже шість смуг коливань викривленого аніона, якщо ж симетрія знижується до C_{2v} – дев'ять смуг коливання.

В усіх ІЧ-спектрах тетрафтороборатних комплексів ідентифіковано смуги валентних і деформаційних коливань тетрафтороборат-іона. Характер смуг коливань групи BF_4^- у сполуках із *m*- та *n*-фенілендіамінами та $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (відсутність в ІЧ-спектрах смуг $\nu_1(\text{BF}_4^-)$ та $\nu_2(\text{BF}_4^-)$, а також нерозщеплена структура смуг $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ та $\nu_4(\text{BF}_4^-)$) свідчить про збереження для аніона BF_4^- типу симетрії T_d , яка відповідає його тетраедричній конфігурації. Крім цього, положення смуг в ІЧ-спектрах є свідомством зовнішньосферної координації BF_4^- .

У спектрі $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ проявляється кілька змін коливальних характеристик BF_4^- : розщеплення смуг валентних і деформаційних коливань $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ і $\nu_4(\text{BF}_4^-)$. Крім цього, в області $750\text{--}770\text{ см}^{-1}$ з'являється смуга коливань $\nu_1(\text{BF}_4^-)$. Спостережувані коливальні характеристики тетрафтороборат-іона вказують на зниження симетрії цього аніона до C_{3v} , що можна пояснити його участю в координації. Однак відсутність смуги коливання $\nu_2(\text{BF}_4^-)$ вказує на те, що взаємодія між Ni-FBF_3 є відносно слабкою. Отже, в цьому випадку має місце «напівкоординація» тетрафтороборат-іона.

Результати аналізу спектрів дифузного відбиття та вимірів магнітної сприйнятливості комплексу $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ свідчать про октаедричну будову координаційного поліедра цієї сполуки. Так, у спектрі дифузного відбиття зазначеного комплексу спостерігається наявність двох смуг поглинання: смугу середньої інтенсивності

з максимумом при 16900 см^{-1} віднесено до переходу ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, характерного для високоспінових октаедричних комплексів Ni(II) [14]. Інший дозволений за спіном перехід ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ проявляється у спектрі комплексу при 23800 см^{-1} . Значення магнітного моменту ($3.1\mu_B$) також відповідає октаедричній будові координаційного поліедра комплексу [15].

У випадку сполук із *n*- та *m*-ФДА спектри дифузійного відбиття дуже схожі: в області $680\text{--}700\text{ нм}$ спостерігаємо одну смугу середньої інтенсивності, яку віднесено до дозволеного за спіном переходу ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$, характерного для тетраедричних комплексів Ni(II) [14]. Запропоновану будову підтверджено вимірюваннями магнітної сприйнятливості цих сполук [15].

Таблиця 3

Хвильові числа максимумів смуг у спектрах дифузного відбиття та результати вимірювань магнітної сприйнятливості комплексних тетрафтороборатів Ni(II)

Table 3.

Wavenumbers of band maxima in diffuse reflectance spectra and results of magnetic susceptibility measurements of complex tetrafluoroborates of Ni(II).

Сполука	$\nu, \text{см}^{-1}$	Віднесення	$\mu_{\text{ефф.}}, \mu_B$
$[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	23800 16900	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	3.1
$[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$	21600	ν_3	діамаг.
$[\text{Ni}(\text{m-ФДА})_4](\text{BF}_4)$	14600	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	3.65
$[\text{Ni}(\text{n-ФДА})_4](\text{BF}_4)$	14500	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	3.55

Спектр $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ містить синглетну смугу високої інтенсивності з максимумом при 21600 см^{-1} , що є характерною ознакою пласко-квадратної будови комплексу, що підтверджується і діамагнетизмом цієї сполуки [14, 15].

ВИСНОВКИ. Синтезовано нові тетрафтороборатні комплекси нікелю (II) з *o*-, *m*- та *n*-фенілендіаминами. Визначено склад та будову синтезованих сполук. Встановлено, що розташування аміногруп у молекулі фенілендіаміну визначає характер координації органічного ліганду, що,

своєю чергою, впливає на будову координаційного вузла та можливість утворення гетеролігандних комплексів, склад яких залежить від способу синтезу. Для більшості досліджених сполук тетрафтороборат-іон не включається до координації. Бідентатний характер координації *o*-ФДА при синтезі без розчинника призводить до утворення пласко-квадратного комплексу $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$, що просторово надає можливість тетрафтороборат-іону взяти участь у слабкій координаційній взаємодії («напівкоординації») з атомом Ni.

Дослідження отриманих сполук підтверджує вищенаведену залежність складу тетрафтороборатних комплексів від електронодонорної здатності органічного ліганду: як і слід було очікувати, для ізомерних фенілендіамінів, які мають середні значення pK_a , у випадку монодентатних *m*- та *p*-ФДА до координаційної сфери комплексу входять чотири молекули органічного ліганду – утворюються комплекси складу $[Ni(ФДА)_4](BF_4)_2$.



Роботу виконано в рамках держбюджетної теми «Теоретичні засади та технічні засоби забезпечення безпеки життєдіяльності в організаціях, підприємствах та навчальних закладах водного транспорту», номер державної реєстрації: 0124U004337.

INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS CONDITIONS, COMPOSITION AND STRUCTURE OF Ni (II) TETRAFLUOROBATE COMPLEXES WITH ISOMERIC PHENYLENEDIAMINE.

**M.V. Shestakova^{a*}, O.B. Lyashenko^a,
R.Y. Ivanova^a, O.O. Shpota^a,
S.M. Peretyaka^a, K.A. Filipitsova^b**

^aOdessa National Maritime University,
34 Mechnikov Str., 65029 Odessa, Ukraine;

^bSouth Ukrainian National Pedagogical University named after K.D. Ushynsky,
26 Staroportofrankivska str., 65020 Odessa, Ukraine

*e-mail: marshe2004@ukr.net

Complex tetrafluoroborates of Ni (II) with nitrogen-containing organic bases *o*-, *m*- and *p*-phenylenediamines (L) were synthesized. The composition and structure of the synthesized compounds were determined using a number of physico-chemical research methods. It was established that complexes of the general formula $[NiL_4](BF_4)_2$ are formed for *m*- and *p*-isomers regardless of the synthe-

sis conditions. In the case of *o*-PDA synthesis without a solvent at a 1:2 ratio of components gave the complex $[Ni(o-PDA)_2](BF_4)_2$. The use of a solvent led to the formation of a genteroligand complex $[Ni(o-PDA)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ due to the inclusion of two water molecules in the coordination sphere. The coordination centers of organic ligands and the nature of binding of the BF_4^- group were determined by IR spectroscopy. In the IR spectra of complex tetrafluoroborates the shift values of the $\nu_{as}(NH)$ bands in the low-frequency region indicate the formation of a metal-nitrogen coordination bond. The change in absorption bands of *o*-FDA in the IR spectra of the corresponding complexes corresponds to the bidentate character of this ligand. The nature of the absorption bands of valence and deformation vibrations of the tetrafluoroborate ion in compounds with *m*- and *p*-phenylenediamines and $[Ni(o-PDA)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ indicates the preservation of the symmetry type of Td anion and its outer-sphere coordination. In the $[Ni(o-PDA)_2](BF_4)_2$ spectrum the vibrational characteristics of the tetrafluoroborate ion indicate the "semi-coordination" of the tetrafluoroborate ion. Based on the diffuse

reflectance spectra analysis and the data of magnetic susceptibility measurements the octahedral structure of the coordination polyhedron for $[\text{Ni}(o\text{-PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ and tetrahedral for compounds with *m*- and *p*-PDA was established. The $[\text{Ni}(o\text{-PDA})_2](\text{BF}_4)_2$ complex has a squareplanar structure. The results of the conducted investigation confirm the previously obtained dependence of the composition and structure of complex tetrafluoroborates on the electron-donor ability of organic ligands.

Keywords: complex tetrafluoroborates of nickel, phenylenediamine, electron-donor ability, organic ligand coordination, tetrafluoroborate ion.

ЛІТЕРАТУРА

1. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)- μ -tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)- μ -perchlorate-copper (II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. 21. P. 2333–2338. doi:10.1039/dt9830002333.
2. Verrosi I.M., Zanolli F.A. Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands. *Inorg. chim. Acta.* 1985. 105 (1). P. 13–17. doi:10.1016/s0020-1693(00)85240-861.
3. Baker E. N., Norris G. E. Copper Co-ordination to Thioether Ligands: Crystal and Molecular Structures of Bis(2,5-dithiahexane)copper (II) Bis(tetrafluoroborate) and Bis(3,6-dithiaoctane)copper(I) Tetrafluoroborates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. 9. P. 877–882. doi: 10.1039/DT9770000877.
4. Чеботарьов О. М., Шестакова М. В. Комплексні тетрафтороборати металів із нітрогенвмісними органічними основами. *Вісник Одеського націон. ун-ту*, 2003. 8 (3). С. 91–108.
5. Shestakova M.V., Chebotarev O.M. Research of composition and structure of complex Cd(II) tetrafluoroborates with phenylenediamines. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2016. 1 (48). С. 104–108. doi:10.15276/opu.1.48.2016.17.
6. Шестакова М. В., Чеботарьов О. М. Склад та будова комплексних тетрафтороборатів Zn(II) з ізомерними фенілендіамінами. *Вісник Одеського національного університету*. 2015. 20 (3). С. 76–79. doi:10.18524/2304-0947.2015.3(55).54006.
7. Шестакова М. В., Галактіонова Н. П., Чеботарьов О. М. Синтез, склад і будова різнолігандних тетрафтороборатних комплексів Cu(II), Zn(II) і Cd(II) з бензотріазолом. *Науковий погляд у майбутнє*, 2018. 3 (11). С.107–112. doi: 10.30888/2415-7538.2018-11-03-035.
8. Шестакова М. В., Іванова Р. Ю., Чеботарьов О. Н. Склад, будова та властивості комплексних тетрафтороборатів Cd(II) з ізомерними фенілендіамінами. *Modern engineering and innovative technologies*, 2020. 11 (4). P. 18–23. doi: 10.30890/2567-5273.2020-11-04-066.
9. Buyukmurat Y., Akyuz S. Theoretical and experimental studies of IR spectra of 4-aminopyridine metal(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 2003. 651–653. P. 533–539. doi: 10.1016/S0022-2860(02)00674-9.
10. Soayed A., Heba M.R. Comparative study between *n,n'*-bis(acetylacetone)-*o*-phenylenediamine and (monoacetylacetone)-*o*-phenylenediamine schiff base complexes. *J. Chil. Chem. Soc.* 2013. 58 (2). P. 1728–1732. doi:10.4067/S0717-97072013000200019.
11. Masaki Y., Show U., Yuka O., Akane U., Atsushi K., Masako K. Photochemical hydrogen production from 3d transition-metal complexes bearing *o*-phenylenediamine ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. 313. P. 99–106. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.05.028.
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. New York: John Wiley. 2009. 403 p.
13. Bellamy L. J. *The Infrared Spectra of Complex*

Molecules. London: Chapman and Hall. 1980. 299 p.

14. Lever A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy*. New York: Elsevier. 1984. 863 p.

15. Karlin R.L. *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag Berlin-Heidelberg. 1986. 337 p.
doi: 10.1007/978-3-642-70733-9.

REFERENCES

1. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)- μ -tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)- μ -perchlorate-copper (II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. **21**: 2333–2338.
doi:10.1039/dt9830002333.
2. Verrosi I.M., Zanolli F.A. Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands. *Inorg. chim. Acta*. 1985. **105** (1): 13–17.
doi:10.1016/s0020-1693(00)85240-861.
3. Baker E. N., Norris G. E. Copper Co-ordination to Thioether Ligands: Crystal and Molecular Structures of Bis(2,5-dithiahexane)copper (II) Bis(tetrafluoroborate) and Bis(3,6-dithiaoctane)copper(I) Tetrafluoroborates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. **9**: 877–882.
doi: 10.1039/DT9770000877.
4. Chebotarev O.M., Shestakova, M.V. Complex tetrafluoroborates of metals with nitrogen-containing organic bases. *Visnyk Odeskogo natsionalnogo universytetu*. 2003. **8** (3): 91–108 [in Ukrainian].
5. Shestakova M.V., Chebotarev O.M. Research of composition and structure of complex Cd(II) tetrafluoroborates with phenylenediamines. *Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi*. 2016. **1** (48): 104–108.
doi:10.15276/opu.1.48.2016.17.
6. Shestakova M.V., Chebotarev O.M. Composition and structure of complex Zn(II) tetrafluoroborates with isomeric phenylenediamines. *Visnyk Odeskogo natsionalnogo universytetu*. 2015. **20** (3): 76–79. (in Russian).
doi:10.18524/2304-0947.2015.3(55).54006.
7. Shestakova M.V., Halaktionova N.P., Chebotarev O.M. Synthesis, stoichiometry and structure of heteroligand tetrafluoroborate complexes of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with benzotriazole. *Scientific look into the future*. 2018. **3** (11):107–112 (in Ukrainian).
doi: 10.30888/2415-7538.2018-11-03-035.
8. Shestakova M.V., Ivanova R.Yu., Chebotarev O.M. Composition, structure and properties of complex Zn(II) tetrafluoroborates with isomeric phenylenediamines. *Modern engineering and innovative technologies*. 2020. **11** (4): 18–23 (in Russian).
doi: 10.30890/2567-5273.2020-11-04-066.
9. Buyukmurat Y., Akyuz S. Theoretical and experimental studies of IR spectra of 4-aminopyridine metal(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 2003. **651–653**: 533–539.
doi: 10.1016/S0022-2860(02)00674-9.
10. Soayed A., Heba M.R. Comparative study between n,n'-bis(acetylacetone)-o-phenylenediamine and (monoacetylacetone)-o-phenylenediamine schiff base complexes. *J. Chil. Chem. Soc.* 2013. **58** (2): 1728–1732.
doi:10.4067/S0717-97072013000200019.
11. Masaki Y., Show U., Yuka O., Akane U., Atsushi K., Masako K. Photochemical hydrogen production from 3d transition-metal complexes bearing o-phenylenediamine ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. **313**: 99–106.
doi:10.1016/j.jphotochem.2015.05.028.
12. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. New York: John Wiley. 2009: 403.
13. Bellamy L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. London: Chapman and Hall. 1980: 299.
14. Lever A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy*. New York: Elsevier. 1984: 863.
15. Karlin R.L. *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag Berlin-Heidelberg. 1986: 337.
doi: 10.1007/978-3-642-70733-9.

Стаття надійшла 01.03.2024.

НАДВИСОКОЧАСТОТНІ ДІЕЛЕКТРИКИ ДЛЯ ПЛАНАРНИХ СТРУКТУР 5G FR3- ДІАПАЗОНУ

О. П. Федорчук, О. І. В'юнов, Т. О. Плутенко, Ю. Д. Ступін, А. Г. Білоус

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: alex1377c9@gmail.com

У результаті цієї роботи було синтезовано, досліджено SrY_2O_4 та SrYSmO_4 зі структурою шпінелі, визначено перспективи їхнього використання у міліметровому діапазоні хвиль. Було досягнуто добротності $Q \times f = 89400$ на частоті 11 ГГц за діелектричної проникності $\epsilon_r = 15.4$ та нульовим коефіцієнтом діелектричної проникності/частоти ТКє. Заміщення ітрію самарієм дозволило додатково знизити діелектричну проникність до 9.4, однак дуже знизило добротність матеріалу $Q \times f = 17800$. Отриманий SrY_2O_4 відповідає вимогам до діелектричних матеріалів сантиметрового діапазону хвиль й перевершує за сукупністю характеристик більшість матеріалів міліметрового діапазону, наведених у літературі. Моделювання комірки антени на базі подвійного розрізаного кільцевого резонатора (*split-ring resonator*, SRR) показало можливість використання мікросмужкових матеріалів та метаматеріалів із підкладками з отриманих матеріалів у діапазоні частот 8.6–11 ГГц і суміжних діапазонах, які використовують у системах супутникового зв'язку і телебачення, авіаційних, погодних і поліцейських радарх, системах зв'язку прямої видимості (*line-of-sight*, LOS) та системах електронної звітності (*electronic news gathering*, ENG).

Ключові слова: структура шпінелі, міліметровий діапазон хвиль, температурна стабільність, діелектричні підкладки, системи зв'язку.

ВСТУП. Запровадження стандарту 5G безпроводного зв'язку залишається складним процесом, який вимагає вирішення нових завдань як інженерами, так і технологіями-синтетиками. Незважаючи на труднощі, на сьогодні діапазон FR1 можна вважати освоєним та введеним у побут і промисловість. Частоти FR2 у більшості випадків досягаються помножувачами

частоти і наразі їх мало використовують у промислових зразках приладів. Наприкінці 2023 року [1] було запропоновано для введення до стандарту діапазон зв'язку 5GFR3 (7.125–24.25 ГГц), який займає частотний проміжок між 5G FR1 (410–7125 МГц) і 5G FR2 (24.25–71.00 ГГц) [2].

Введення діапазону до стандарту означає його поступове освоєння і розроблення

нового прийнятно-передавального та іншого обладнання. Однак подальше розроблення стає неможливим внаслідок непридатності існуючих на сьогодні матеріалів для застосувань у міліметровому діапазоні хвиль. Зокрема це стосується діелектричних матеріалів, які є основою об'ємних резонаторів, фільтрів, антен, підкладок для планарних структур [3]. Якщо попередні діапазони частот освоювали із використанням діелектричних матеріалів зі значенням діелектричної проникності $\epsilon_r = 20\text{--}100$, то для додатків у міліметровому діапазоні є необхідними діелектрики зі значенням проникності $\epsilon_r < 20$ [4]. Стають більш жорсткими вимоги до електрофізичної добротності матеріалів як наслідок підвищення робочих частот. Так, у літературі зустрічаються керамічні матеріали зі значенням добутку добротності на частоту понад $Q \times f > 80000$ ГГц [5, 6, 7]. Ще однією важливою вимогою до властивостей діелектриків є висока термостабільність. На практиці ця вимога означає мінімальне (близько нуля) значення температурного коефіцієнту діелектричної проникності, а її виконання дозволить усунути температурний дрейф діелектричної проникності, який призводить до дрейфу частот мод коливань і спектрів характеристик у цілому [5]. Подібний дрейф є неприпустимим в умовах фіксованої ширини каналів зв'язку.

Враховуючи перспективи появи і введення у промисловість приладів, які функціонуватимуть у нових частотних діапазонах, науковці почали звертати уваги на матеріали, які наближаються до відповідності вимогам для використання у міліметровому діапазоні. Наприклад, у праці [6] було заявлено про отримання Mg_2SiO_4 з до-

мішкою оксиду титану TiO_2 для міліметрового діапазону. Кераміка мала добротність $Q \times f = 85000$, діелектричну проникність $\epsilon_r = 11.0$ й близький до нуля температурний коефіцієнт діелектричної проникності $\text{ТК}\epsilon$. Кераміка $\text{Mg}_{1.92}\text{Cu}_{0.08}\text{SiO}_4$ продемонструвала добротність $Q \times f = 188500$ при $\epsilon_r = 9.1$, однак при цьому дещо вищим виявився температурний коефіцієнт діелектричної проникності $\text{ТК}\epsilon = -2$ [8]. У праці [9] для кераміки складу $\text{CaSn}_{0.1}\text{SiO}_{3.2}$ було повідомлено про досягнення $f = 32000$ при $\epsilon_r = 7.6$, але з високою температурною стабільністю, $\text{ТК}\epsilon = -0.2$.

Перспективними виглядають матеріали зі структурою шпінелі [10, 11, 12, 13]. Зокрема, ітрат стронцію SrY_2O_4 , відомий у оптиці як матеріал люмінофорів та світлодіодів [10], демонструє високу добротність із низьким значенням діелектричної проникності та дуже малим температурним коефіцієнтом діелектричної проникності. Завдяки широким можливостям модифікації властивостей за рахунок введення домішок [5], що є характерним для шпінелей [14], можна очікувати досягнення необхідних характеристик. Наприклад, при введенні Sm із меншим йонним радіусом, ніж у Y, очікується зменшення значення діелектричної проникності.

Більшість джерел концентруються на синтезі й дослідженні матеріалів без безпосередньої демонстрації можливостей та границь їхнього використання, наприклад, робочого діапазону частот, що було б цікаво для розроблення прийнятно-передавальної апаратури. З іншого боку, варто відмітити тренд у комунікаціях та системах зв'язку на перехід від об'ємних компонент до композитів та приладів на основі

мікросмужкових ліній та метаматеріалів [15], основою яких є металеві планарні структури на поверхні діелектричних підкладок. Мікросмужкові лінії є основою антен, фільтрів, *MEMS*. Метаматеріали на основі планарних структур цікаві тим, що дають можливість отримувати властивості, які не спостерігають в інших матеріалах та структурах, наприклад, від'ємний показник заломлення й формування лівосторонніх середовищ [16]. В обох випадках використання нових діелектричних матеріалів як підкладок для вказаних структур у перспективі дозволило б зменшити втрати енергії й змістити робочі частоти приладів у бажані області міліметрового діапазону.

Тому метою зазначеної роботи був синтез керамічних матеріалів складу SrY_2O_4 , SrYSmO_4 зі структурою шпінелі і дослідження їхніх властивостей, визначення перспектив використання цих матеріалів у приладах та пристроях міліметрового діапазону шляхом моделювання спектрів характеристик антен із використанням отриманих матеріалів як підкладок, порівняння їх із відомими матеріалами.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез та дослідження. Для синтезу керамічних зразків було використано SrCO_3 , CaCO_3 , Sm_2O_3 та Y_2O_3 кваліфікації ос. ч. ($\geq 99\%$). Перед зважуванням порошок Y_2O_3 та Sm_2O_3 проводили попереднє термооброблення за температури 900°C упродовж 2 годин.

Синтез кераміки проводили традиційним методом твердофазних реакцій. Стехіометричні кількості реагентів змішували з дистильованою водою та подрібнювали в планетарному млині Retsch PM100 із халце-

доновими кульками протягом 8 годин зі швидкістю 300 об/хв. Отриману суспензію сушили за температури 100°C . Висушений порошок просіювали через сито з розміром осередку 200 меш та кальцинували за 1350°C протягом 4 годин. Синтезований порошок додатково подрібнювали впродовж 12 годин за тих самих умов.

Дрібний порошок змішували з 5% розчином полівінілового спирту як зв'язувачем та пресували в таблетки діаметром 10 мм та товщиною 5 мм під тиском 500 кг/см^2 . Отримані таблетки спікали за температур від 1480 до 1560°C протягом 2, 4 та 6 годин зі швидкістю нагрівання та охолодження 200°C/год .

Фазовий склад та кристалічна структура синтезованих зразків досліджували методом рентгенівської порошкової дифрактометрії (РПД) на дифрактометрі DRON-4-07 із використанням $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання. Параметри елементарної комірки уточнювали за методом Ле Байля в програмному забезпеченні *FullProf* [24].

Мікроструктуру зразків досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопах JEM 10CX II (JEOL) та SEC miniSEM SNE 4500 MB, оснащених енергодисперсійним спектрометром EDAX ElementPV6500/00 F. Розподіл розмірів зерен визначали за методом еквівалентного діаметра кола в програмному забезпеченні *Fiji* [17,18].

Густина спечених зразків вимірювали за методом Архімеда з використанням дистильованої води. Температурний коефіцієнт резонансної частоти (τ_f) визначали резонаторним методом у температурному діапазоні від 125 до 180°C . Значення τ_f розраховували за наступною формулою:

$$\tau_f (ppm/^{\circ}C) = \frac{f_2 - f_1}{f_1} \cdot \frac{10^6}{T_2 - T_1},$$

де f_1 та f_2 – резонансні частоти за температур T_1 та T_2 відповідно.

Добротність та діелектричну проникність керамічних зразків визначали методом діелектричного $TE_{01\delta}$ резонатора ($TE_{01\delta}$ resonant cavity) в режимі проходження хвилі (traveling wave mode). Для цього використовували вимірювальний стенд, що складався з вимірювальної комірки у вигляді $TE_{01\delta}$ -резонатора з внутрішнім діаметром 18 мм та векторного аналізатора НВЧ кін PNA-L Agilent N5230A (рис. 1). Добротність керамічних резонаторів визначали на основі резонансної частоти й ширини резонансної кривої на рівні -3 дБ відносно пікового значення і величини ді-

електричної проникності матеріалу резонаторів [19].

Моделювання. Використовували програмне забезпечення *Ansys HFSS*, що застосовує чисельні розрахунки рівняння Максвелла та рівняння середовища методом найменших елементів, що знімало необхідність аналітичного визначення ефективної діелектричної проникності структури чи введення спрощень або припущень про розподіл електромагнітного поля. У процесі моделювання отримували коефіцієнти матриці розсіювання S_{21} й S_{11} , які характеризують проходження та відбивання сигналу в системі. На основі отриманих спектрів вираховували спектр поглинання (A) подібно до того, як це робили у праці [20] із використанням співвідношення

$$A = 1 - |S_{21}|^2 - |S_{11}|^2$$

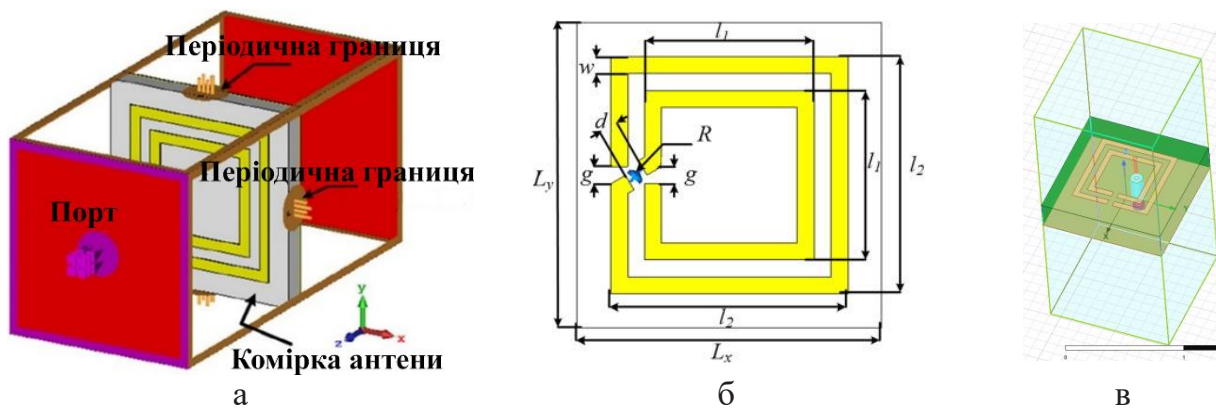


Рис. 1. Модель комірки антени, яку досліджували і моделювали у праці [20] (а), та скетч-зображення антени з позначеннями розмірів (б); модель, яку використовували в цій роботі (в)

Fig. 1. Model of the antenna cell studied and modeled in [20] (a) and a sketch image of the antenna with size markings (b); model used in this work (c).

Як орієнтир при моделюванні використовували поглинаючу комірку антени з подвійним розрізаним кільцевим резонатором, подібну до тієї, яку досліджували у

праці [20]. Геометричні параметри антени, яку моделювали у цій роботі, були аналогічними (табл. 1).

Таблиця 1.
Геометричні параметри моделі комірки
SRR антени [20]

Table 1:
Geometric parameters of the SRR antenna
cell model [20].

Параметр	Значення, мм
L_x	11.0
L_y	11.0
l_1	5.0
l_2	7.0
g	0.5
w	0.5

Моделювання проводили у режимі гібридної модальної мережі (modal hybrid network) для врахування внеску різних мод коливань, що виникали б у структурі. Область випромінювання обмежували пло-

щею перерізу підкладки антени для усунення втрат, не пов'язаних із самою антеною, та імітації падіння пласкої хвилі на антену. Для металізації використовували мідь із типовими параметрами, а параметри матеріалу підкладки вибирали такі, які дорівнюють величинам, визначеним для синтезованих матеріалів.

Рентгенівський структурний аналіз (XRD) засвідчив формування однорідної фази SrY_2O_4 з орторомбічною просторовою групою $Pnma$ у кераміці, спеченій за температури 1520 °C протягом 4 годин (рис. 2). Визначені параметри кристалічної ґратки становили: $a = 10,085(3) \text{ \AA}$, $b = 11,914(4) \text{ \AA}$, $c = 3,412(1) \text{ \AA}$. Насипна густина матеріалу, спеченого за 1520 °C, досягла 97,5% теоретичної густини, розрахованої на основі рентгенівських даних, що свідчить про незначну пористість. Крім того, хімічний склад матеріалу узгоджується зі стехіометричною формулою SrY_2O_4 .

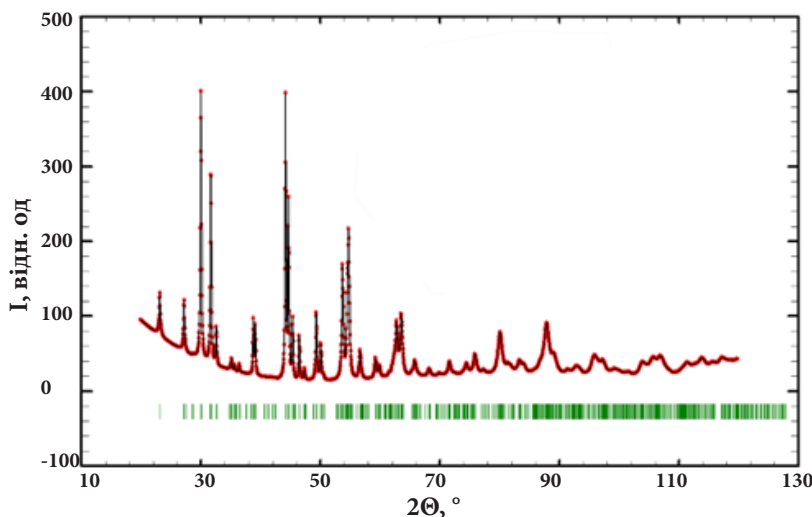
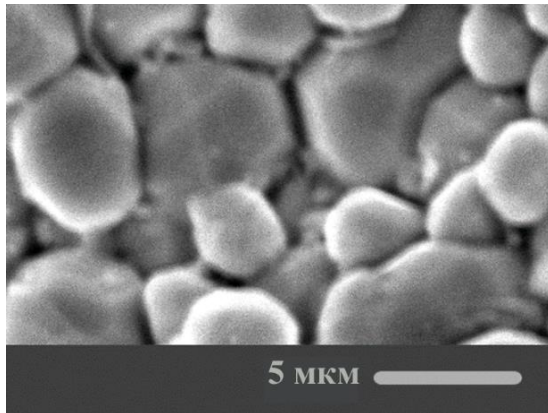


Рис. 2. Рентгенограма керамічного зразка SrY_2O_4 після спікання за температури 1520 °C протягом 4 годин. Вертикальні ліній позначають Брегівські позиції дифракційних піків.

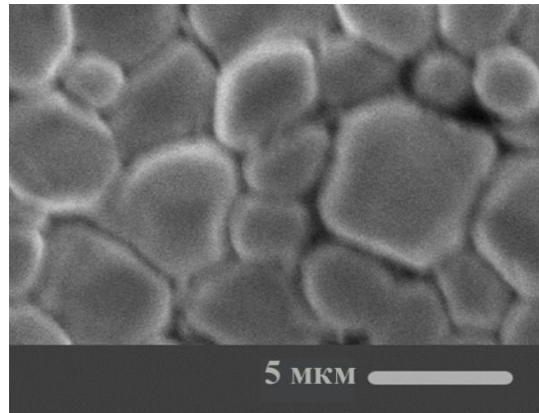
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of SrY_2O_4 ceramic sample after sintering at 1520 °C for 4 hours. The vertical bars indicate the Bragg positions of the diffraction peaks.

Зображення кераміки SrY_2O_4 та SrYSmO_4 , отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM, рис. 3), підтвердили, що оптимальним є спікання за температури 1520°C тривалістю 4 години. За таких

умов спікання мікроструктура стає майже непористою й досягається рівномірний розподіл розмірів зерен. Середній розмір зерен становив 11 мкм.



а



б

Рис. 3. SEM-зображення поверхні кераміки SrY_2O_4 (а) та SrYSmO_4 (б) після спікання за температури 1520°C протягом 4 годин

Fig. 3. SEM images of the surface of SrY_2O_4 (a) and SrYSmO_4 (b) ceramics after sintering at 1520°C for 4 hours.

На рис. 4 представлено експериментальний спектр коефіцієнту проходження керамічного зразка, виготовленого із синтезованого ітрату стронцію SrY_2O_4 . Із ви-

користанням експериментальних спектрів було визначено резонансні характеристики (добротність, частота резонансу) керамічних зразків SrY_2O_4 та SrYSmO_4 .

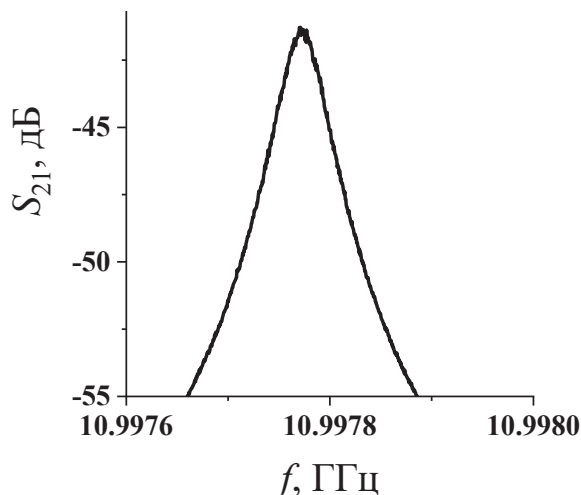


Рис. 4. Експериментальний спектр коефіцієнту проходження керамічного зразка SrY_2O_4

Fig. 4. Experimental spectrum of the transmission coefficient of the SrY_2O_4 ceramic sample.

Таблиця 2

Характеристики діелектричних матеріалів для застосування у 5G FR3-діапазоні та характеристики спектру моделі комірки антени при використанні підкладки з цих матеріалів

Table 2.

Characteristics of dielectric materials for use in the 5G FR3 band and spectrum characteristics of the antenna cell model when using a substrate made of these materials.

Хімічний склад	ϵ_r	$Q \times f$ ГГц	f_0 ГГц	τ_f ppm/K	Параметри спектру (розрахунок)		Джерело характеристик підкладки
					частота ГГц	ширина ГГц	
$0.945\text{SiO}_2 - 0.055\text{Li}_2\text{TiO}_3$	3.20	10180		0.17	18.29	3.35	[22]
$\text{LiAlSiO}_4 + 12 \text{ wt\% B}_2\text{O}_3$	5.30	212000	–	-7.7	15.80	3.15	[23]
$\text{Mg}_{1.92}\text{Cu}_{0.08}\text{SiO}_4$	6.35	188500	10–16	-2.00	14.78	3.06	[8]
$\text{CaSn}_{0.1}\text{SiO}_{3.2}$	7.60	32000	9–12	-0.20	13.73	2.96	[9]
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 11 \text{ var.\% TiO}_2$	9.10	150800	14–16	-1.00	12.66	2.84	[7]
SrYSmO_4	9.40	17800	13.7	0.00	12.47	2.82	Ця робота
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 24 \text{ var.\% TiO}_2$	11.0	85000	–	0.00	11.57	2.71	[6]
SrY_2O_4	15.4	89400	11	0.00	9.83	2.46	Ця робота

Результати дослідження синтезованих зразків та матеріалів міліметрового діапазону з інших джерел наведено в Таблиці 2. Обидва синтезовані зразки демонструють прекрасну температурну стабільність і перевершують більшість матеріалів із літературних джерел. При цьому SrY_2O_3 демонструє добротність, вищу ніж Mg_2SiO_4 [6], який також має близький до нуля температурний коефіцієнт діелектричної проникності. Введення Sm у структуру SrY_2O_3 дозволило суттєво знизити діелектричну проникність матеріалу, проте призвело до сильного падіння добротності, що робить його недоцільним для використання.

Щоб пересвідчитися у коректності нашого розрахунку, спочатку проводили моделювання антени з підкладкою, що має ефективну діелектричну проникність $\epsilon = 5$. Отримані результати порівнювали з даними праці [20]. Слід зазначити, що у роботі [20] для моделювання використовували програмне забезпечення *Cadence AWR Design Environment*. Аналіз даних таблиці 3 свідчить про те, що програмне забезпечення *Ansys HFSS* забезпечує більш точне прогнозування як частоти резонансного поглинання, так і ширини смуги пропускання порівняно з експериментальними даними. Зокрема, центральна частота отриманого

спектру відповідає експериментально визначеній частоті 15.85 ГГц, тоді як у моделі [20], де використовували програмне забезпечення *Cadence AWR Design Environment*, вона зміщена в область більш високих частот приблизно на 250 МГц. З огляду на цю обставину, для точних досліджень впливу діелектричної проникності на характеристики мікрохвильових пристроїв бажано

використовувати *Ansys HFSS* як інструмент для проведення чисельних експериментів. Хоча можливо, що різниця в параметрах спектра зумовлена похибкою у визначенні ефективної діелектричної проникності підкладки. Занижене значення цього параметра в моделі могло призвести до зміщення резонансних частот в область більш високих значень.

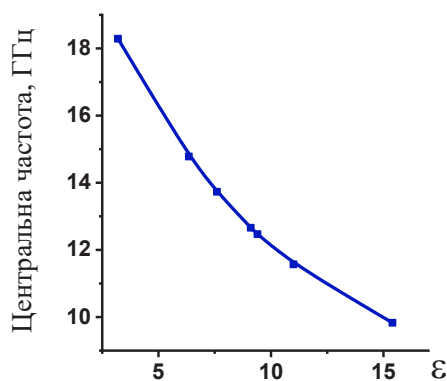
Таблиця 3

Порівняння характеристик робочої смуги частот спектрів поглинання планарної антени за різними моделями та експериментальними даними

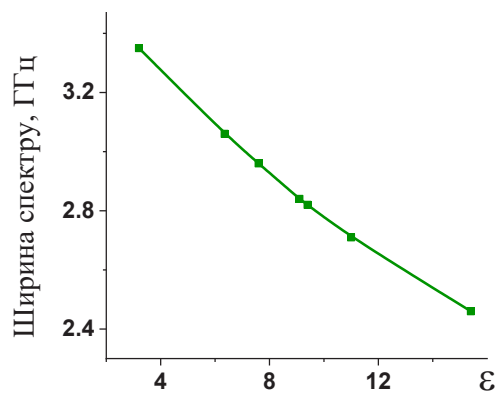
Table 3

Comparison of the characteristics of the operating frequency band of the absorption spectra of a planar antenna according to different models and experimental data.

Центральна частота, ГГц	Ширина, ГГц	Метод визначення	Джерело
15.85	3.16	Експеримент	[20]
16.01	3.13	Розрахунок	[20]
15.85	3.15	Розрахунок	Ця робота



а



б

Рис. 5. Залежність центральної частоти (а) та ширини робочої смуги частот (б) спектру планарної антени від діелектричної проникності матеріалу підкладки

Fig. 5. Dependence of the center frequency (a) and the operating band width (b) of the planar antenna spectrum on the dielectric constant of the substrate material.

Ширину спектру поглинання W та його положення f визначали з профілю спектру зі співвідношень $W = f_2 - f_1$ та $f = (f_1 + f_2)/2$ відповідно. Отримані залежності центральної частоти та ширини робочої області спектру від значення діелектричної проникності підкладки представлено на рис. 5s. Підви-

щення діелектричної проникності підкладки зумовлює як зміщення спектру у сторону низьких частот, так і звуження смуги поглинання. Отримані результати свідчать про можливість оптимізації характеристик антени шляхом вибору відповідного матеріалу підкладки.

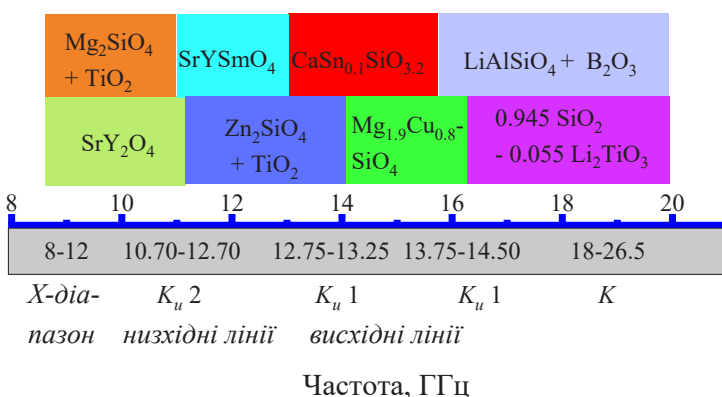


Рис. 6. Робочі частоти моделі комірки антени з підкладками з різних термостабільних матеріалів, представлених у роботі

Fig. 6. Operating frequencies of the antenna cell model with substrates made of different thermostable materials presented in this paper.

Вплив діелектричних властивостей підкладки з синтезованих нами або відомих матеріалів, що мають термостабільні властивості, на характеристики спектру антени в діапазоні 5G FR3, наведено на рис. 6. Як видно з рис. 6, за заданих розмірів антени з підкладкою із синтезованого SrY_2O_4 працюватиме на частотах 8.6–11 ГГц. У цій області працюють супутникове телебачення [3], радары (авіаційні високоточні радары наближення, погодні, поліцейські радары), в системах зв'язку прямої видимості (*line-of-sight*, LOS) та системах електронної звітності/журналістики (*electronic news gathering*, ENG) [3]. Вирішальним фактором для застосування у кожному випадку буде досягнення високої добротності та термостабільності і тому можна виділити синтезований у зазначеній роботі SrY_2O_4 та Mg_2SiO_4 , отриманий в праці [6]. Синтезо-

ваний SrYSmO_4 також є термостабільним, антена з його використанням перекриває область спектру одразу після антени з підкладкою з SrY_2O_4 що відповідає частотній області комерційного супутникового зв'язку [23]. Однак відносно низька добротність $Q \times f \approx 17800$ обмежує його застосування, тому доцільно проводити додаткові дослідження для оцінки можливостей підвищення добротності SrYSmO_4 .

ВИСНОВКИ. Синтезовано матеріали зі структурою шпінелі складу SrY_2O_4 та SrYSmO_4 , показано їхню високу температурну стабільність ($\text{TK}\epsilon \sim 0$). Отриманий SrY_2O_4 відповідає вимогам до діелектричних матеріалів у міліметровому діапазоні хвиль, перевершуючи аналоги з літературних джерел за електрофізичною добротністю, тоді як для використання SrYSmO_4 необхідним є підвищення добротності.

Шляхом моделювання отримано спектр поглинання комірки антени на основі подвійного розрізаного кільцевого резонатора з діелектричною підкладкою із синтезованих матеріалів. Отримані спектри вказують на придатність комірки для використання у міліметровому діапазоні хвиль. Частотний діапазон відповідає частотам, на яких працюють або передбачено роботу супутникового телебачення, авіаційних, погодних і поліцейських радарів), систем

зв'язку прямої видимості та систем електронної звітності, супутникового зв'язку.



Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проекту «Мікрохвильові пристрої на основі резонансних структур із метаматеріальними властивостями для захисту життєдіяльності та інформаційної безпеки України», ID 2021.01/0030.

MICROWAVE DIELECTRICS FOR APPLICATIONS IN THE 5G FR3 RANGE.

O. P. Fedorchuk, O. I. V'yunov, T. O. Plutenko, Yu. D. Stupin, A. G. Bilous

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine

e-mail: alex1377c9@gmail.com

The 5G FR3 band requires low-permittivity materials. Spinel-structured materials, like SrY_2O_4 , are promising due to their high Q-factor and tunability. However, their practical performance limits in terms of frequency range need further investigation. Planar technologies like microstrip lines and metamaterials, using these materials as substrates, can enable efficient and high-frequency devices for 5G and beyond.

This study aimed to synthesize ceramic materials with the compositions SrY_2O_4 and SrYSmO_4 , possessing a spinel structure, and

investigate their properties. The potential application of these materials in millimeter-wave devices and instruments was explored by modeling the spectral characteristics of antennas utilizing these materials as substrates and comparing the results with those obtained from literature-reported materials.

High-purity ($\geq 99\%$) SrCO_3 , CaCO_3 , Sm_2O_3 , and Y_2O_3 powders were employed as starting materials. Stoichiometric quantities of the raw materials were mixed, ball-milled, dried, sieved, calcined, and re-milled. A binder was added, and the mixture was pressed into pellets. The green compacts were sintered at temperatures ranging from 1480 to 1560 °C for durations of 2–6 hours, with a heating and cooling rate of 200 °C/h.

A quality factor $Q \times f = 89400$ at a frequency of 11 GHz was achieved with a dielectric permittivity $\epsilon_r = 15.4$ and a near zero temperature coefficient of dielectric permittivity/frequency TKe. The substitution of yttrium with samarium further decreased the dielectric permittivity to 9.4 but significantly reduced the quality factor of the material $Q \times f = 17800$. The obtained SrY_2O_4 meets the requirements for dielectric materials in the centimeter wave range. It surpasses most

materials in the millimeter wave range presented in the literature in terms of characteristics set.

Modeling of an antenna cell based on a double split-ring resonator showed the possibility of using microstrip materials and metamaterials with substrates made of the prepared materials in the frequency range of 8.6–11 GHz and adjacent ranges, which are used in satellite communication and television systems, aviation, weather, and police radars, line-of-sight (LOS) communication systems and electronic news gathering (ENG) systems.

Keywords: spinel structure, millimeter wave range, temperature stability, dielectric substrates, communication systems.

ЛІТЕРАТУРА

- World Radio communication Conference 2023 (WRC-23). *Provisional Final Acts*. 2023. https://www.itu.int/dms_pub/itu-r/opb/act/R-ACT-WRC.15-2023-PDF-E.pdf.
- European Telecommunications Standards Institute. *5G NR User Equipment (UE) radio transmission and reception*. 2020.
- Kamutski F., Schneider S., Barowski J., Gurlo A., Hanaor D. A. H. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications. *J Eur Ceram Soc*. 2021. **41**(7). P. 3879–3894. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.048.
- Peng R., Li Y., Su H., Lu Y., Shi L., Yu G., Wang G., Gan G., Yu C. Three-phase borate solid solution with low sintering temperature, high-quality factor, and low dielectric constant. *J Am Ceram Soc*. 2021. **104**(7). P. 3303–3315. DOI: 10.1111/jace.17707.
- He G.Q., Jiang Y., Song K. X., Liu Y. J., Nie Y., Zhang W. J., Zhao Z. Q., He Y. H., Ma X. Y., Chen X. L., Li X., Zhou H. Ultra high Q $\text{Sr}_{1+x}\text{Y}_2\text{O}_{4+x}$ ($x=0-0.04$) microwave dielectric ceramics for temperature-stable millimeter-wave dielectric resonator antennas. *J Adv Ceram*. 2024. **13**(2). P. 155–165. DOI: 10.26599/Jac.2024.9220828.
- Ullah A., Liu H., Pengcheng Z., Hao H., Iqbal J., Cao M., Yao Z., Ahmad A. S., Manan A. Influence of Cosubstitution on the phase, microstructure, and microwave dielectric properties of MgSiO_3 ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. **30**(7). P. 6469–6474. DOI: 10.1007/s10854-019-00951-8.
- Dong M. Z., Yue Z. X., Zhuang H., Meng S. Q., Li L. T. Microstructure and Microwave Dielectric Properties of TiO_2 -Doped Zn_2SiO_4 Ceramics Synthesized Through the Sol-Gel Process. *J Am Ceram Soc*. 2008. **91**(12). P. 3981–3985. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02814.x.
- Lai Y.M., Tang X.L., Huang X., Zhang H.W., Liang X.F., Li J., Su H. Phase composition, crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{Mg}_{2-x}\text{Cu}_x\text{SiO}_4$ ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2018. **38**(4). P. 1508–1516. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.035.
- Du K., Song X. Q., Li J., Wu J. M., Lu W. Z., Wang X. C., Lei W. Optimised phase compositions and improved microwave dielectric properties based on calcium in silicates. *J Eur Ceram Soc*. 2019. **39**(2–3). P. 340–345. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.005.
- Wei R.F., Yang L.P., Zhang X., Tian X.L., Peng X.S., Hu F.F., Guo H. Energy transfer and highly thermal stability in single-phase $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$, Sm^{3+} phosphors for UV-LEDs. *J Lumin*. 2020. **228**. P. 117606. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117606.
- Ma L. Z., Tian G., Xiao H. Z., Jiang L. X., Du Q. B., Li H., Yang B. A novel spinel-type $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{SnO}_8$ microwave dielectric ceramic with low ϵ_r and low loss. *J Eur Ceram Soc*. 2024. **44**(10). P. 5731–5737. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.027.
- Ma L. Z., Tian G., Xiao H. Z., Jiang L. X., Du Q. B., Li H. Microwave dielectric properties and chemical bond of novel spinel-structure $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{SnO}_8$ ceramics. *Ceram Int*. 2024. **50**(13). P. 24508–24514. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.04.184.

13. He G. Q., Ma X. Y., Liu Y. J., He Y. H., Xiao Y. Q., Qu X., Deng S., Liu K. Y., Wang X., Zhou S. C., Li Q., Dai Z., Wu Y., Chen X., Zhou H. Sintering characteristics and microwave dielectric properties of ultra low-loss SrY_2O_4 ceramics. *CeramInt*. 2022. **48**(15). P. 21299–21304. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.081.
14. Narang S. B., Pubby K. Nickel Spinel Ferrites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021. **519**. P. 167163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>.
15. Elalaouy O., ElGhzaoui M., Foshi J. Enhancing antenna performance: A comprehensive review of metamaterial utilization. *Materials Science and Engineering: B*. 2024. **304**. P. 117382. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117382>.
16. Wu X., Yan H., Zhou Y., Zhang P., Lu Q., Shi H. Review of additive manufactured metallic metamaterials: Design, fabrication, property and application. *Optics & Laser Technology*. 2025. **182**. P. 112066. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.112066>.
17. LeBail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*. 2005. **20**(4). P. 316–326. DOI: 10.1154/1.2135315.
18. Collins T. J. Image J for microscopy. *Biotechniques*. 2007. **43**(1). P. 25–30. DOI: <https://doi.org/10.2144/000112517>.
19. Krupka J., Derzakowski K., Riddle B., Baker-Jarvis J. A dielectric resonator for measurements of complex permittivity of low loss dielectric materials as a function of temperature. *Meas Sci Technol*. 1998. **9**(10). P. 1751–1756. DOI: 10.1088/0957-0233/9/10/015.
20. Al-badri K. S. L. Electromagnetic broad band absorber based on metamaterial and lumped resistance. *J King Saud Univ Sci*. 2020. **32**(1). P. 501–506. DOI: 10.1016/j.jksus.2018.07.013.
21. Hu C. X., Liu P. Microwave dielectric properties of SiO_2 ceramics with addition of Li_2TiO_3 . *Mater Res Bull*. 2015. **65**. P. 132–136. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.01.034.
22. Kweon S. H., Joung M. R., Kim J. S., Kim B. Y., Nahm S., Paik J. H., Kim Y. S., Sung T. H. Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of B_2O_3 -added LiAlSiO_4 Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2011. **94**(7). P. 1995–1998. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04619.x.
23. Whitaker J. C. *The Electronics Handbook*. CRC Press. 2005.

REFERENCES

1. World Radio communication Conference 2023 (WRC-23). *Provisional Final Acts*. 2023. https://www.itu.int/dms_pub/itu-r/opb/act/R-ACT-WRC.15-2023-PDF-E.pdf.
2. European Telecommunications Standards Institute. *5G NR User Equipment (UE) radio transmission and reception*. 2020.
3. Kamutzki F., Schneider S., Barowski J., Gurlo A., Hanaor D. A. H. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications. *J Eur Ceram Soc*. 2021. **41**(7): 3879–3894. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.048.
4. Peng R., Li Y., Su H., Lu Y., Shi L., Yu G., Wang G., Gan G., Yu C. Three-phase borate solid solution with low sintering temperature, high-quality factor, and low dielectric constant. *J Am Ceram Soc*. 2021. **104**(7): 3303–3315. DOI: 10.1111/jace.17707.
5. He G. Q., Jiang Y., Song K. X., Liu Y. J., Nie Y., Zhang W. J., Zhao Z. Q., He Y. H., Ma X. Y., Chen X. L., Li X., Zhou H. Ultra high Q $\text{Sr}_{1+x}\text{Y}_2\text{O}_{4+x}$ ($x=0-0.04$) microwave dielectric ceramics for temperature-stable millimeter-wave dielectric resonator antennas. *J Adv Ceram*. 2024. **13**(2): 155–165. DOI: 10.26599/Jac.2024.9220828.
6. Ullah A., Liu H., Pengcheng Z., Hao H., Iqbal J., Cao M., Yao Z., Ahmad A. S., Manan A. Influence of Cosubstitution on the phase, microstructure, and microwave dielectric properties of MgSiO_3 ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. **30**(7): 6469–6474. DOI: 10.1007/s10854-019-00951-8.
7. Dong M. Z., Yue Z. X., Zhuang H., Meng S. Q.,

- Li L. T. Microstructure and Microwave Dielectric Properties of TiO_2 -Doped Zn_2SiO_4 Ceramics Synthesized Through the Sol-Gel Process. *J Am Ceram Soc.* 2008. **91**(12): 3981–3985. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02814.x.
8. Lai Y.M., Tang X.L., Huang X., Zhang H.W., Liang X.F., Li J., Su H. Phase composition, crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{Mg}_{2-x}\text{Cu}_x\text{SiO}_4$ ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2018. **38**(4): 1508–1516. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.035.
9. Du K., Song X. Q., Li J., Wu J. M., Lu W. Z., Wang X. C., Lei W. Optimised phase compositions and improved microwave dielectric properties based on calcium in silicates. *J Eur Ceram Soc.* 2019. **39**(2-3): 340–345. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.005.
10. Wei R.F., Yang L.P., Zhang X., Tian X.L., Peng X.S., Hu F.F., Guo H. Energy transfer and highly thermal stability in single-phase $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$, Sm^{3+} phosphors for UV-LEDs. *J Lumin.* 2020. **228**: 117606. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117606.
11. Ma L. Z., Tian G., Xiao H. Z., Jiang L. X., Du Q. B., Li H., Yang B. A novel spinel-type $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{SnO}_8$ microwave dielectric ceramic with low ϵ_r and low loss. *J Eur Ceram Soc.* 2024. **44**(10): 5731–5737. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.027.
12. Ma L. Z., Tian G., Xiao H. Z., Jiang L. X., Du Q. B., Li H. Microwave dielectric properties and chemical bond of novel spinel-structure $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{SnO}_8$ ceramics. *Ceram Int.* 2024. **50**(13): 24508–24514. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.04.184.
13. He G. Q., Ma X. Y., Liu Y. J., He Y. H., Xiao Y. Q., Qu X., Deng S., Liu K. Y., Wang X., Zhou S. C., Li Q., Dai Z., Wu Y., Chen X., Zhou H. Sintering characteristics and microwave dielectric properties of ultra low-loss SrY_2O_4 ceramics. *Ceram Int.* 2022. **48**(15): 21299–21304. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.081.
14. Narang S. B., Pubby K. Nickel Spinel Ferrites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2021. **519**: 167163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>.
15. Elalaoui O., ElGhzaoui M., Foshi J. Enhancing antenna performance: A comprehensive review of metamaterial utilization. *Materials Science and Engineering: B.* 2024. **304**: 117382. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117382>.
16. Wu X., Yan H., Zhou Y., Zhang P., Lu Q., Shi H. Review of additive manufactured metallic metamaterials: Design, fabrication, property and application. *Optics & Laser Technology.* 2025. **182**: 112066. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.112066>.
17. LeBail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diff.* 2005. **20**(4): 316–326. DOI: 10.1154/1.2135315.
18. Collins T. J. Image J for microscopy. *Biotechniques.* 2007. **43**(1): 25–30. DOI: <https://doi.org/10.2144/000112517>.
19. Krupka J., Derzakowski K., Riddle B., Baker-Jarvis J. A dielectric resonator for measurements of complex permittivity of low loss dielectric materials as a function of temperature. *Meas Sci Technol.* 1998. **9**(10): 1751–1756. DOI: 10.1088/0957-0233/9/10/015.
20. Al-badri K. S. L. Electromagnetic broad band absorber based on metamaterial and lumped resistance. *J King Saud Univ Sci.* 2020. **32**(1): 501–506. DOI: 10.1016/j.jksus.2018.07.013.
21. Hu C. X., Liu P. Microwave dielectric properties of SiO_2 ceramics with addition of Li_2TiO_3 . *Mater Res Bull.* 2015. **65**: 132–136. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.01.034.
22. Kweon S. H., Joung M. R., Kim J. S., Kim B. Y., Nahm S., Paik J. H., Kim Y. S., Sung T. H. Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of B_2O_3 -added LiAlSiO_4 Ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2011. **94**(7): 1995–1998. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04619.x.
23. Whitaker J. C. *The Electronics Handbook*. CRC Press. 2005.

Стаття надійшла 21.03.2024.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ЛУЖНОГО РОЗЧИНУ НА КАТОДАХ, СПЕЧЕНИХ ІЗ ПОРОШКІВ НІКЕЛЮ, ВОЛЬФРАМУ ТА СИЛІЦИДУ ВОЛЬФРАМУ

Ф. Д. Манілевич*, Ю. К. Пірський, А. К. Богданова, А. В. Куций

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
*e-mail: fedor@ionc.kiev.ua

У роботі виготовлено і досліджено композиційні катоди, спечені з сумішей двох ($\text{Ni} + \text{WSi}_2$) та трьох ($\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$) порошків для виділення водню з лужного розчину. Встановлено, що в процесі спікання сумішей порошків утворилося кілька нових фаз, а поверхня отриманих електродних матеріалів була дуже розвиненою і мікроструктурованою. Перенапруга виділення водню з 30 % розчину КОН на катоді на основі трьох порошків була меншою, ніж на катоді на основі двох порошків, і суттєво зменшувалася за підвищення температури. Крім того, електрод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ мав більший струм обміну і меншу енергію активації виділення водню, ніж електрод на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$. Швидкість виділення водню на обох катодах було контрольовано кінетичними обмеженнями, а кутові коефіцієнти прямолінійних ділянок тафелевих залежностей мали близькі значення, які свідчили про однаковий стадійний механізм електродного процесу з лімітуючою електрохімічною стадією утворення адсорбованих атомів водню. Враховуючи низьку вартість, високу хімічну стійкість і доволі високу активність катода на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ в реакції виділення водню з лужного розчину за підвищених температур, можна вважати його перспективним для практичного застосування.

Ключові слова: генерування водню, електроліз лужного розчину, композиційні катоди.

ВСТУП. Водень є енергоємним і екологічно безпечним енергоносієм і активним відновником, тому він необхідний для розвитку як енергетики майбутнього, так і багатьох галузей промисловості. Серед відомих методів генерування водню електрохімічне розщеплення води є привабливою

технологією, яка не забруднює навколишнє середовище оксидами вуглецю, дозволяє отримувати продукт високої чистоти і може використовувати дешеву енергію з відновлюваних джерел (вітрову, сонячну) та накопичувати її у вигляді енергоємного продукту. Крім того, коли на катодах

виділяється водень, на анодах утворюється інший корисний продукт – кисень, а сировиною для генерування цих продуктів є доступна та дешева вода [1, 2]. Однак шляхом електролізу виробляється лише близько 4 % від загального об'єму його виробництва, оскільки така технологія потребує значних затрат електроенергії і тому є недостатньо економічно ефективною [1, 2].

Для електрохімічного розщеплення води на водень і кисень можна використовувати як кислоти, так і лужні електроліти. Зазвичай застосовують лужні електроліти із-за складнощів у підборі недорогих анодів, стійких у кислих розчинах. При цьому напруга на клеммах електролізерів, як правило, складає 1.8–2.0 В, що значно перевищує теоретичне значення напруги розкладання води, яке становить 1.229 В [1, 2]. Основну частину різниці між цими значеннями складає перенапруга електродних процесів. Тому одним із очевидних шляхів зниження затрат електроенергії на електроліз води і підвищення його економічної ефективності є створення та застосування каталітично активних катодів, на яких водень виділяється з низькою перенапругою за високого струму обміну. Крім того, перспективу практичного застосування мають катоди, які не містять дорогоцінних металів і мають високу хімічну стійкість у розчині електроліту.

Як катодні матеріали при електролізі водних розчинів лугів (зазвичай КОН) найчастіше використовують нікель, у тому числі нікель Ренея, та матеріали на їхній основі завдяки високій каталітичній активності в реакції виділення водню, хімічній стійкості та невисокій вартості [1, 2]. У праці [3] показано, що вольфрам також можна розгля-

дати як перспективний катодний матеріал для електролізу лужного розчину. Виконані в ній поляризаційні вимірювання показали, що виділення водню на ньому з 0.5 М розчину КОН відбувається за меншої перенапруги, ніж на платині. При цьому вольфрам хімічно стійкий в такому розчині. Високу активність як катод при електролізі 6 М розчину КОН проявив також електролітичний сплав NiW (73/25 %), осаджений на поверхню м'якої сталі [2, 4].

На електрохімічну активність полікристалічних металевих електродів можуть значно впливати неметали. Протягом останніх десятиліть велику увагу приділяли розробленню пористих бінарних електрокаталізаторів катодного виділення водню на основі перехідних металів та низки неметалів, а саме: карбідів, нітридів, халькогенідів, силіцидів, фосфідів, боридів, оксидів, гідроксидів [5–9]. Силіциди перехідних металів мають високу електропровідність та металічний блиск і за цими властивостями схожі на метали. Крім того, вони хімічно і корозійно стійкі при катодному виділенні на них водню як із кислих, так і з лужних розчинів [5, 9]. Виконані в роботі [9] систематичні дослідження катодного виділення водню з 1 М розчину КОН на силіцидах багатьох металів показали, що серед силіцидів неблагородних металів найбільш активним у цьому процесі є дисиліцид кобальту. Силіциди вольфраму та молібдену в цій праці не досліджували. Пізніше в роботі [8] встановлено, що активність дисиліциду молібдену, який містив включення силіцену та ізоморфного з ним дисиліциду вольфраму, безпрецедентно зростала при тривалому катодному виділенні на них водню з 1 М розчину КОН.

Спостерігали також збільшення струму виділення водню більше, ніж на порядок при перенапрузі 0.4 В.

У цій роботі виготовлено, досліджено і застосовано для виділення водню з 30 % розчину КОН спечені катода на основі порошків нікелю, вольфраму та дисиліциду вольфраму. Було передбачено отримання композиційних електродів із неоднорідною і високорозвиненою поверхнею, утворюваною речовинами, каталітично активними в цьому процесі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для виготовлення електродів використали порошки карбонільного нікелю "ПНК" (ГОСТ 9722-97, вміст нікелю 99.9 %, розмір частинок >10 мкм), вольфраму "ПВН" (ТУ 48-19-72-92, вміст вольфраму 99.9 %, розмір частинок 3.5–6.0 мкм) і дисиліциду вольфраму "ч" (ТУ 6-09-03-376-74, вміст WSi_2 99.9 %, розмір частинок 10–40 мкм), які змішували у співвідношеннях, вказаних в табл. 1. Додавали до сумішей порошків 4 % розчин натурального каучуку SVR-3L у розчиннику "Нефрас С2 80/120" і перемішували до утворення в'язкої маси. Як носій і струмопідвід катодів використали плетену сітку з дроту діаметром 0.15 мм із нержавіючої сталі X18H10T. Розмір отворів сітки становив 0.5×0.5 мм. Підготовлену в'язку масу наносили на обидві сторони носія катодів площею 1 см^2 . Сушку катодів проводили за 150°C упродовж 5 годин, після чого 7 годин спікали катода за 1200°C в атмосфері аргону. Товщина отриманих катодів знаходилася в межах 1.0 ± 0.1 мм.

Фазовий склад катодних матеріалів, подрібнених до та після поляризаційних вимірювань, дослідили за допомогою рентгенофазового аналізу із застосуванням диф-

рактометра «ДРОН-4-07» (Cu K α -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ із кроком зміни кута 0.04° та експозицією в кожній точці впродовж 3 с. Морфологію поверхні виготовлених катодів оцінили за допомогою растрового електронного мікроскопа «РЕМ-101».

Таблиця 1
Вміст порошків у їхніх вихідних сумішах

Table 1.
Content of powders in their initial mixtures.

№ п/п	Порошок	Вміст, мас. %
1	Ni	50.45
	WSi_2	49.55
2	Ni	21.60
	W	34.00
	WSi_2	44.40

Для дослідження електрокаталітичних властивостей отриманих електродних матеріалів у реакції виділення водню з 30 % розчину КОН знімали на них потенціодинамічні (2 мВ/с) катодні поляризаційні криві із застосуванням потенціостата «ПІ-50-1», програматора «ПР-8» та компенсаційного двокоординатного реєструючого приладу «ЛКД 4-003». Потенціали електродів вимірювали відносно насиченого хлорид-срібного електрода порівняння і перерахували відносно стандартного водневого електрода, а як допоміжний електрод застосували платинову фольгу. Для приготування лужного розчину використали КОН марки "ч. д. а" та воду, двічі перегнану в кварцовому апараті. Деаерацію розчину КОН у

скляній термостатованій електрохімічній комірці здійснювали високочистим аргонном. Значення густини струму розраховували на геометричну площу поверхні катодів.

За даними рентгенофазового аналізу створено композиційні електродні матеріали, які окрім залишків вихідних нікелю та

вольфраму містили також поліметалічний силіцид NiWSi , нижчий силіцид вольфраму складу W_5Si_3 , карбід кремнію SiC та твердий розчин вольфраму в нікелі NiW , які утворилися в процесі спікання електродних матеріалів (рис.1).

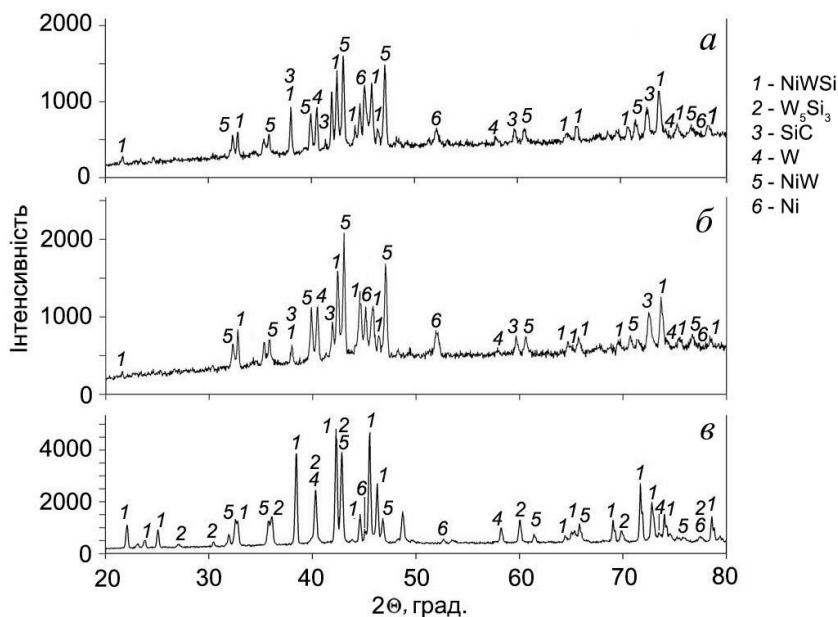


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми спечених катодних матеріалів на основі:
а - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ після спікання; б - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ після поляризаційних вимірювань;
в - $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ після спікання

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sintered cathode materials based on:
a - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ after sintering; b - $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ after polarization measurements;
c - $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ after sintering.

У катодному матеріалі, синтезованому з дисиліциду вольфраму та нікелю, було ідентифіковано всі вказані фази, окрім фази нижчого силіциду вольфраму W_5Si_3 (рис. 1а і 1б). За температури синтезу, вочевидь, відбувалася карбонізація пластифікатора (розчину натурального каучуку), а атомарний вуглець, який при цьому утворювався, відновлював вольфрам із його

дисиліциду і утворював карбід кремнію за наступною реакцією:



Крім того, відбувалося утворення поліметалічного силіциду NiWSi .

Порівняння дифрактограм, представлених на рис. 1а та 1б, свідчить, що протягом катодного виділення водню на електроді,

спеченому з порошків WSi_2 та Ni , суттєвих змін у його складі не відбулося.

У складі катодного матеріалу, отриманого при спіканні трьох компонентів ($\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$), (рис. 1б), виявлено нижчий силіцид вольфраму W_5Si_3 , утворення якого могло відбуватися за наступною реакцією:



Водночас у цьому матеріалі не виявлено карбіду кремнію.

Дослідження морфології поверхні виготовлених спечених катодів, виконані за допомогою електронного мікроскопа, показали, що поверхня таких катодів була дуже розвиненою та мікроструктурованою. Для прикладу – на рис. 2 наведено мікрофотографію катода на основі порошків дисиліциду вольфраму та нікелю.

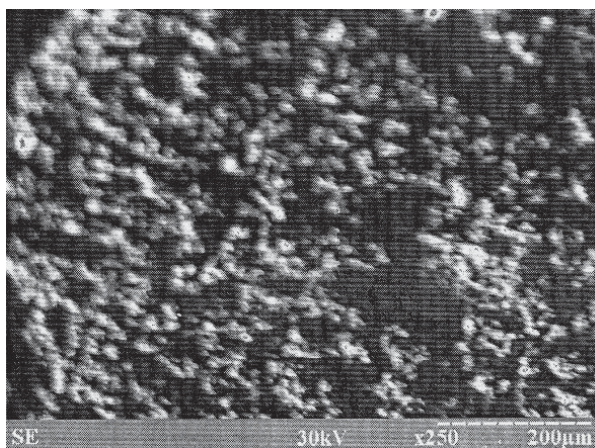


Рис. 2. Мікрофотографія поверхні катода на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$

Fig. 2. Micrograph of the surface of a $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ based cathode.

Катодні поляризаційні криві, отримані в 30 % розчині KOH на електродах на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ за температур електроліту 26 та 70 °C, наведено на

рис. 3. Із них слідує, що електрод на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ є менш активним у реакції катодного виділення водню з лужного розчину, ніж електрод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$, оскільки значення перенапруги виділення водню (η) на першому більші, ніж на другому за однакових значень густини струму і температури. Видно також, що підвищення температури електроліту призвело до значного зниження перенапруги виділення водню на обох катодах. При густині струму 50 mA/cm^2 і температурі електроліту 26 °C η становила -0.424 В на електроді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та -0.378 В на електроді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$, тоді як за 70 °C вона знижувалася до -0.316 та -0.249 В відповідно (див. табл. 2). Різниця в значеннях η на таких електродах за густини струму 50 mA/cm^2 і температурі 26 °C складала 0.046 В, а за температури 70 °C вона зросла до 0.067 В. Отже, підвищення температури справило активуючу дію на обидва катода, однак при використанні катода на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ ця дія була більшою, ніж при використанні катода на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$.

Стаціонарні потенціали неполяризованих електродів за підвищення температури зміщувалися в сторону більш негативних значень від -0.880 В за 26 °C до -0.897 В за 70 °C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та від -0.882 В за 26 °C до -0.918 В за 70 °C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$, що також свідчить про активуючу дію підвищення температури на обидва електроди.

Для визначення кінетичних параметрів виділення водню поляризаційні криві обох катодів, отримані за кількох температур електроліту, надали в напівлогарифмічних тафелевих координатах (див. рис. 4). Розраховані значення кінетичних параметрів

виділення водню підтвердили, що катод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ був більш активним у цьому процесі, ніж катод на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$, особливо за підвищених температур (див. табл. 2). Струми обміну (i_0) зростали при підвищенні температур від $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ за 26°C до $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ за 70°C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ та від $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ за 26°C до $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ за 70°C на електроді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$.

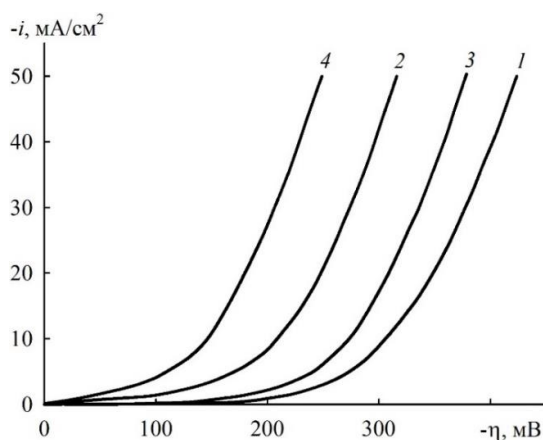


Рис. 3. Поляризаційні криві виділення водню з 30 % розчину KOH на катодах на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (1, 2) та $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (3, 4) за температур ($^\circ\text{C}$): 1, 3 – 26; 2, 4 – 70

Fig. 3. Polarization curves of hydrogen evolution from a 30 % KOH solution on cathodes based on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (1, 2) and $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (3, 4) at temperatures ($^\circ\text{C}$): 1, 3 – 26; 2, 4 – 70.

Значення реальної енергії активації (A_0) виділення водню на досліджених катодах розраховували за температурними залежностями їхніх струмів обміну, побудованими в координатах $\lg i_0 - 1/T$, де T – абсолютна температура (див. рис. 5). Встановили, що енергія активації виділення водню на катоді на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (56.8 кДж/моль) дещо менша, ніж на катоді на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (59.7 кДж/моль). Отримані значен-

ня A_0 свідчать про кінетичний контроль швидкості виділення водню на обох катодах, з яких активнішим є катод на основі $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$. Отже, введення порошку вольфраму в суміш порошоків нікелю та дисиліциду вольфраму викликало суттєве збільшення активності отриманого спеченого композиційного катодного матеріалу в реакції виділення водню з лужного розчину.

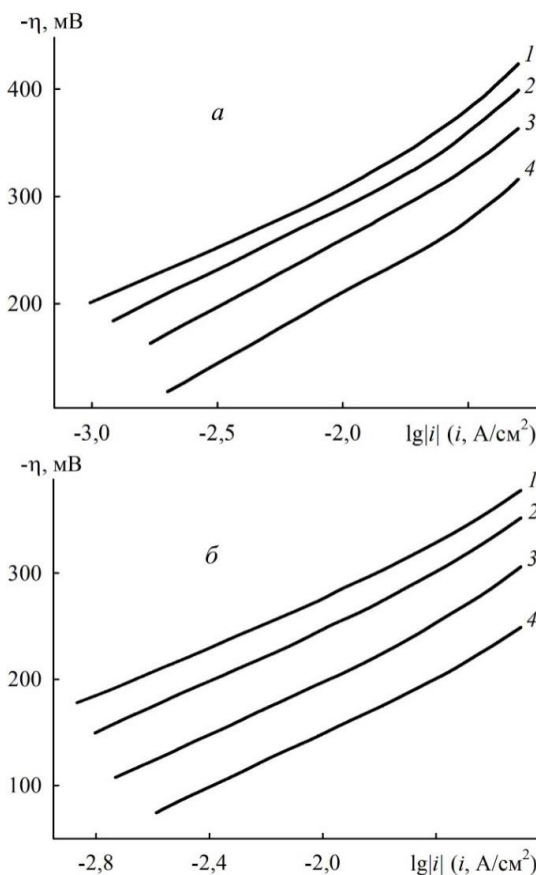


Рис. 4. Тафеліві залежності при виділенні водню з 30 % розчину KOH на катодах на основі $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (а) та $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (б) за температур ($^\circ\text{C}$): 1 – 26; 2 – 40; 3 – 55; 4 – 70

Fig. 4. Tafel dependences for hydrogen evolution from a 30 % KOH solution on cathodes based on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ (a) and $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ (b) at temperatures ($^\circ\text{C}$): 1 – 26; 2 – 40; 3 – 55; 4 – 70.

Значення кутового тафелевого коефіцієнта (b) прямолінійних ділянок усіх кривих, наведених на рис. 4, були близькі до $-2.303 \frac{RT}{\alpha F}$ при $\alpha \approx 0.5$, де R – універсальна газова константа, α – коефіцієнт переносу, F – константа Фарадея (див. також табл. 2). Такі значення b та підтверджений кінетичний режим виділення водню свідчать про стадійний механізм виділення водню на обох катодах, лімітуючою стадією якого було утворення адсорбованих атомів водню за одноелектронною електрохімічною реакцією Фольмера:



де M – доступна поверхня матеріалу катода. Подальші швидкі перетворення адсорбованих атомів водню можуть відбуватися за реакцією рекомбінації (реакцією Тафеля) або за реакцією електрохімічної десорбції

(реакцією Гейровського). Використовуючи для опису адсорбції атомів водню лінійну ізотеру адсорбції Ленгмюра і враховуючи, що активність води в розчині лугу практично дорівнює одиниці, кінетичне рівняння, яке описує швидкість реакції (3) і всього електродного процесу, можна навести наступним чином:

$$i = k a_{\text{OH}^-}^{-1} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right), \quad (4)$$

де k – константа швидкості реакції (3), a_{OH^-} – активність OH^- -іонів, θ – ступінь заповнення поверхні катода адсорбованими атомами водню. Логарифмування рівняння (4) дає лінійну залежність $\lg i$ від η , кутовий коефіцієнт якої дорівнює $-2.303 \frac{RT}{\alpha F}$, що відповідає значенням кутового коефіцієнта прямолінійних ділянок експериментальних тафелевих залежностей при $\alpha \approx 0.5$.

Таблиця 2

Кінетичні параметри виділення водню на досліджених спечених катодах із 30 % розчину КОН за кількох температур

Table 2.

Kinetic parameters of hydrogen evolution on the studied sintered cathodes from 30 % KOH solution at several temperatures.

Катод	$t, ^\circ\text{C}$	$-\eta, \text{В при } 50 \text{ мА/см}^2$	$-a, \text{В}$	$-b, \text{В}$	$i_o, \text{А/см}^2$	$A_o, \text{кДж/моль}$
Ni + WSi ₂	26	0.424	0.519	0.105	$1.2 \cdot 10^{-5}$	59.7
	40	0.399	0.515	0.115	$3.0 \cdot 10^{-5}$	
	55	0.363	0.511	0.126	$8.6 \cdot 10^{-5}$	
	70	0.316	0.477	0.133	$2.6 \cdot 10^{-4}$	
Ni + W + WSi ₂	26	0.378	0.498	0.112	$3.6 \cdot 10^{-5}$	56.8
	40	0.352	0.486	0.120	$8.9 \cdot 10^{-5}$	
	55	0.307	0.442	0.123	$2.5 \cdot 10^{-4}$	
	70	0.249	0.402	0.126	$6.6 \cdot 10^{-4}$	

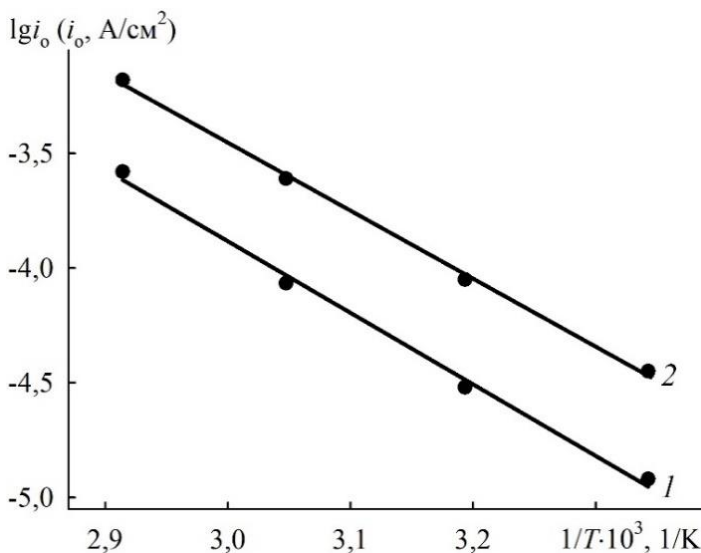


Рис. 5. Залежності $\lg i_0 - 1/T$ при виділенні водню на катодах на основі Ni + WSi₂ (1) та Ni + W + WSi₂ (2)

Fig. 5. Dependences $\lg i_0 - 1/T$ during hydrogen evolution on cathodes based on Ni + WSi₂ (1) and Ni + W + WSi₂ (2).

ВИСНОВКИ. Досліджені композиційні електроди, спечені з двох (Ni + WSi₂) та трьох (Ni + W + WSi₂) порошків, мають мікроструктуровану і дуже розвинену поверхню та хімічно стійкі в розчині лугу. Перенапруга катодного виділення водню на таких електродах з 30 % розчину KOH суттєво зменшується за підвищення температури, особливо на катоді на основі Ni + W + WSi₂. Струм обміну такого електрода більший, ніж електрода на основі Ni + WSi₂, і зростає за підвищення температури. Енергія активації виділення водню на обох катодах має високі значення, які свідчать про кінетичний контроль швидкості процесу, однак на катоді на основі Ni + W + WSi₂ вона є меншою, ніж на катоді на основі Ni + WSi₂. Близькі значення кутового коефіцієнта прямолінійних ділянок тафелевих залежностей, отриманих при виділенні водню на досліджених катодах, вказують на однаковий стадійний механізм електродного процесу з лімітуючою електрохімічною

стадією утворення адсорбованих атомів водню.

Таким чином, композиційний катод, спечений з трьох порошків (Ni + W + WSi₂), виявився активнішим в реакції виділення водню з лужного розчину, ніж катод, спечений лише з двох порошків (Ni + WSi₂), особливо за підвищеної температури. Взявши до уваги також низьку вартість та високу хімічну стійкість катоду на основі трьох порошків, можна рекомендувати його для практичного застосування при виділенні водню з лужного розчину за підвищених температур.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми № 326 Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидйонних батарей, паливних комірок та генераторів водню». Державний реєстраційний номер роботи 0123U100606.

REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION FROM ALKALINE SOLUTION AT CATHODES SINTERED FROM NICKEL, TUNGSTEN AND TUNGSTEN SILICIDE POWDERS.

**F.D. Manilevich*, Yu.K. Pirskeyy,
A.K. Bogdanova, A.V. Kutsyi**

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry of National Academy of Sciences of
Ukraine,*

*32/34 Academic Palladin Ave, 03142 Kyiv,
Ukraine*

**e-mail: fedor@ionc.kiev.ua*

Among the known methods of hydrogen generation, electrochemical water splitting is an attractive technology that does not pollute the environment with carbon oxides and allows obtaining a high-purity product. However, it requires significant energy resources and is therefore not cost-effective enough. One of the obvious ways to eliminate this drawback is the creation and use of catalytically active cathodes on which hydrogen is evolved with a low overpotential at a high exchange current. In addition, cathodes that do not contain precious metals and have high chemical resistance in an electrolyte solution have potential for practical application.

In this work, composite cathodes sintered from mixtures of two ($\text{Ni} + \text{WSi}_2$) and three ($\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$) powders were manufactured, studied, and used to evolve hydrogen from a 30% KOH solution. It was found that new phases (NiWSi , W_5Si_3 , SiC , NiW) were formed during powder sintering at 1200 C, and the resulting

electrode materials had a highly developed and microstructured surface. The overpotential of hydrogen evolution from 30 % KOH solution at 26 °C on the cathode based on three powders was lower than on the cathode based on two powders, and it significantly decreased with increasing temperature to 70 °C. In addition, the electrode based on $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ had a higher exchange current and lower activation energy of hydrogen evolution than the electrode based on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$. Therefore, the cathode based on three powders was more active in the hydrogen evolution reaction than the cathode based on two powders. At the same time, the rate of hydrogen evolution on both cathodes was controlled by kinetic limitations, as evidenced by high activation energy values (59.7 kJ/mol on $\text{Ni} + \text{WSi}_2$ based cathode and 56.8 kJ/mol on $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ based cathode). The angular coefficients of the linear sections of the Tafel dependences of hydrogen evolution on both

cathodes had close values ($b = -2.303 \frac{RT}{\alpha F}$

at $\alpha \approx 0.5$), from which a conclusion was made about the same stage mechanism of the electrode process on such cathodes with a limiting electrochemical stage of formation of adsorbed hydrogen atoms.

Considering the low cost, high chemical resistance and sufficiently high activity of $\text{Ni} + \text{W} + \text{WSi}_2$ based cathode in the reaction of hydrogen evolution from an alkaline solution at elevated temperatures, it can be considered promising for practical application.

Keywords: hydrogen generation, electrolysis of alkaline solution, composite cathodes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kozin L.H., Volkov S.V., Skryptun I.N. Modern Hydrogen Energetics and Ecology. Kyiv: Akademperiodyka, 2019. 364 p. DOI: <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.392.364>.
2. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2010. 36(3). P. 307–326. DOI: 10.1016/j.pecs.200911.002.
3. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015. 40(19). P. 6276–6282. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>.
4. Arul Raj I. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cell. *J. Mater. Sci.*, 1993. 28(16). P. 4375–4382. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01154945>.
5. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., et al. Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2012, 126. P. 225–230. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.023>.
6. Sun H., Yan Z., Liu F., et al. Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Adv. Mater.*, 2020. 32(3). 1806326. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201806326>.
7. Eid K., Ozoemena K.I., Varma R.S. Unravelling the structure-activity relationship of porous binary metal-based electrocatalysts for green hydrogen evolution reaction. *Coord. Chem. Reviews*, 2025. 523. 216238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216238>.
8. Zhuang Z., Li Y., Huang L., et al. Sisyphus effects in hydrogen electrochemistry on metal silicides enabled by silicene subunit edge. *Sci. Bull.*, 2019. 64(9). P. 617–624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.04.005>.
9. Vijn A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1992. 17(7). P. 479–483. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90146-N](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90146-N).
10. Popczyk M., Budniok A., Łągiewka E. Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders. *Mater. Char.*, 2007. 58(4). P. 371–375. DOI: 10.1016/j.matchar.2006.06.002.

REFERENCES

1. Kozin L.H., Volkov S.V., Skryptun I.N. Modern Hydrogen Energetics and Ecology. Kyiv: Akademperiodyka. 2019. 364p. DOI: <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.392.364>.
2. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2010. 36(3): 307–326. DOI: 10.1016/j.pecs.200911.002.
3. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. 40(19): 6276–6282. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>.
4. Arul Raj I. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cell. *J. Mater. Sci.* 1993. 28(16): 4375–4382. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01154945>.
5. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., et al. Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2012. 126: 225–230.

- DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.023>.
6. Sun H., Yan Z., Liu F., et al. Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Adv. Mater.* 2020. **32**(3):1806326.
DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201806326>.
7. Eid K., Ozoemena K.I., Varma R.S. Unravelling the structure-activity relationship of porous binary metal-based electrocatalysts for green hydrogen evolution reaction. *Coord. Chem. Reviews.* 2025. **523**: 216238.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216238>.
8. Zhuang Z., Li Y., Huang L., et al. *Sisyphus* effects in hydrogen electrochemistry on metal silicides enabled by silicene subunit edge. *Sci. Bull.* 2019. **64**(9): 617–624.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.04.005>.
9. Vijn A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1992. **17**(7): 479–483.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90146-N](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90146-N).
10. Popczyk M., Budniok A., Łagiewka E. Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders. *Mater. Char.* 2007. **58**(4): 371–375.
DOI: [10.1016/j.matchar.2006.06.002](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.06.002).

Стаття надійшла 14.02.2024.