

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 91 / Vol. 91

2025

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- О. М. Козачкова, Н. В. Царик, В. В. Трачевський**
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПАЛАДІЮ(II) З 1-ГІДРОКСИ-2-(3-ПІРИДИЛ)-
ЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ (РИЗЕДРОНОВОЮ) КИСЛОТОЮ51

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

- Т. В. Мальцева**
ВІРОГІДНИЙ СКЛАД КОМПЛЕКСІВ ТА ІОННИХ АСОЦІАТИВ У РОЗЧИНАХ
ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ, ЩО МІСТЯТЬ СУЛЬФАМАТ НІКЕЛЮ
І ПЕРРЕНАТ КАЛІЯ61

- А. А. Нагорний, А. О. Омельчук**
ВПЛИВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНИХ ЗАМІСНИКІВ НА ПРОВІДНІСТЬ
ФТОРИДПРОВІДНИХ ФАЗ $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ ТА
 $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M=K, Rb, Nd, Sm$)72

- С. В. Дев'яткін, С. В. Кулешов, Ф. Менг, П. Ян**
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА Ta_2Si , ОТРИМАНОГО
З ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ88

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.M. Kozachkova, N.V. Tsaryk, V.V. Trachevskyi

THE COMPLEX FORMATION OF PALLADIUM(II) WITH 1-HYDROXY-2-(3-PYRIDYL) ETHYLIDENEDIPHOSPHONIC (RISEDRONIC) ACID.....51

PHISICAL CHEMISTRY

T.V. Maltseva

PROPOSED COMPOSITION OF COMPLEXES AND ION ASSOCIATES IN CITRIC ACID SOLUTIONS CONTAINING NICKEL SULFAMATE AND POTASSIUM PERRHENATE.61

Anton A. Nahorny, Anatoli O. Omelchuk

INFLUENCE OF HETEROVALENT SUBSTITUTION ON THE CONDUCTIVITY OF $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ AND $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ (M=K, Rb, Nd, Sm) FLUORIDE-CONDUCTING PHASES.72

S.V. Devyatkin, S.V. Kuleshov, F. Meng, P. Yang

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ta_2Si OBTAINED FROM CHLORIDE-FLUORIDE MELTS.88

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПАЛАДІЮ(II) З 1-ГІДРОКСИ-2-(3-ПІРИДИЛ)ЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ (РИЗЕДРОНОВОЮ) КИСЛОТОЮ

О. М. Козачкова^{1*}, Н. В. Царик¹, В. В. Трачевський²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²ТЦ НАН України, вул. Покровська, буд. 13, Київ 04070, Україна,

*e-mail: akozachkova62@gmail.com

Методами рН-потенціометрії, електронної та ЯМР ^{31}P -спектроскопії досліджено комплексоутворення $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ з 1-гідрокси-2-(3-піридил)етилідендифосфоновою (ризедроновою, Ris , H_4L) кислотою у водних розчинах із фізіологічною концентрацією хлорид-іонів (0,15 моль/л KCl). Встановлено, що в системі $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:1$ утворюються комплекси еквімолярного складу, для яких розраховано константи утворення: $[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$ ($\lg\beta=39.26$ (4)), $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$ ($\lg\beta=35.66$ (4)), $[\text{PdHLC}_3]^{4-}$ ($\lg\beta=30.25$ (6)) та $[\text{PdLCl}_3]^{5-}$ ($\lg\beta=22.35$ (6)). Визначено монодентатний спосіб координації ризедронової кислоти до центрального іона металу атомом нітрогену піридинового кільця в комплексах еквімолярного складу. Всі еквімолярні комплекси мають хромофор складу $[\text{Pd};\text{N}_{\text{amine}};3\text{Cl}]$. Послідовне утворення комплексів $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$, $[\text{PdHLC}_3]^{4-}$ та $[\text{PdLCl}_3]^{5-}$ відбувається при депротонуванні некоординованих безпосередньо до Pd(II) фосфонових груп ліганду. За побудованою діаграмою розподілу рівноважних концентрацій комплексів встановлено, що в області фізіологічних значень рН домінуючим є комплекс $[\text{PdHLC}_3]^{4-}$. Показано можливість утворення в розчині комплексів із координацією до Pd(II) від 1 до 4 молекул ризедронової кислоти залежно від співвідношення $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}$ та значень рН. У системах $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:2$, $1:3$ та $1:4$ при $\text{pH}>5$ утворюються комплекси, в яких дві, три або чотири молекули ризедронової кислоти координовані до Pd(II) монодентатно атомом нітрогену піридинового кільця. Ці комплекси мають хромофори складу $[\text{Pd};2\text{N}_{\text{amine}};2\text{Cl}]$, $[\text{Pd};3\text{N}_{\text{amine}};\text{Cl}]$ та $[\text{Pd};4\text{N}_{\text{amine}}]$ відповідно.

Ключові слова: дифосфорова кислота, комплекси паладію, константи утворення.

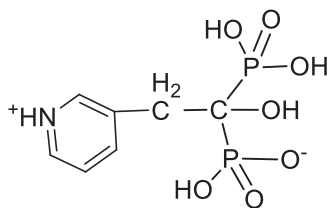
ВСТУП. Інтерес до комплексних сполук Pd(II) з біологічно активними лігандами зумовлено їхнім потенціалом щодо створення нових протипухлинних препаратів завдяки низькій токсичності та високій те-

рапевтичній ефективності [1–3]. Поява в літературі відомостей про протипухлинну активність паладієвих комплексів стосовно ракових клітин, стійких до платинових препаратів, свідчить про можливість

подолання проблеми резистентності до традиційної хіміотерапії на основі сполук платини, що обмежує ефективність лікування онкологічних захворювань [4]. Крім того, прояв сполуками Pd(II) селективності відносно низки видів раку мінімізує шкідливий вплив на здоров'ї клітини та робить перспективними їхні подальші клінічні дослідження.

Одним із шляхів покращення терапевтичних властивостей протипухлинних препаратів є зв'язування цитотоксичного угруповання з молекулою ліганду, що забезпечує цілеспрямоване накопичення діючої речовини в ураженій ділянці. Таку «транспортну» роль можуть виконувати дифосфонові кислоти, які завдяки своїй спорідненості до кристалів гідроксиапатиту кісткового матриксу сприяють накопиченню цитостатика, зокрема іона Pd(II) в місці ураження тканини кісток пухлиною або метастазами. На сьогодні існують три покоління дифосфонових кислот, що відрізняються хімічним складом та антирезорбційною активністю, і їх широко застосовують у медицині для лікування захворювань кісток, що спричинені порушенням кальцієвого балансу [5].

1-гідрокси-2-(3-піридил)етилідендифосфонові (Ris, H_4L) кислота є представником дифосфонових кислот третього покоління, одним із бічних ланцюгів якої є азотовмісний гетероцикл піридин:



Ris

Наявність у складі ризедронової кислоти кислотних атомів оксигену фосфонових груп та основного атома нітрогену піридинового кільця зумовлює можливість утворення комплексів із різним способом координації ліганду до центрального атома металу.

У цій роботі наведено результати дослідження складу та стійкості комплексів паладію(II) із ризедроновою кислотою, що утворюються в розчинах із фізіологічною концентрацією хлорид іонів (0.15 моль/л KCl).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використовували $K_2[PdCl_4]$, синтезований за методикою [6], та ризедронової кислоти моногідрат (ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ» (UKRORGSYN-TEZ Ltd.)).

pH-потенціометричне титрування ризедронової кислоти проводили вільним від карбонатів 0.1 моль/л розчином KOH. Концентрація кислоти у вихідному розчині становила $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, початковий об'єм розчинів для титрування – 20 мл.

Спектрофотометричне та pH-потенціометричне дослідження комплексоутворення в системі $K_2[PdCl_4]:Ris$ проводили для серії розчинів із постійною концентрацією $K_2[PdCl_4]$ ($C_{Pd} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та змінній концентрації ліганду ($C_{Ris} = 2.0 \cdot 10^{-4} - 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а для розчинів зі співвідношенням Pd(II):Ris=1:1 ($C_{Pd} = C_{Ris} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при додаванні чотирьох еквівалентів луку.

Всі розчини мали постійну іонну силу ($I = 0.15$ моль/л KCl). Вимір pH та запис електронних спектрів поглинання проводили через 24 години після приготування розчинів.

pH розчинів вимірювали на pH-метрі 827 pH lab Metrohm за $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Для калібрування pH-метра використовували стандартні буферні розчини з pH 1.68, 6.86 та 9.18. Електронні спектри поглинання (ЕСП) реєстрували на спектрофотометрі Specord-M40 у кварцовій кюветі ($l=1$ см). Спектри ЯМР (^{31}P -{H}) реєстрували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 без стабілізації дейтерієм умов резонансу. Значення хімічних зсувів сигналів ядер фосфору в спектрах ЯМР ^{31}P визначали щодо зовнішнього стандарту ($85\% \text{H}_3\text{PO}_4$).

Константи утворення протонованих форм ризедронової кислоти, константи утворення комплексів Pd(II) з Ris та розподіл рівноважних концентрацій комплексів залежно від pH розраховували за програмою PSEQUAD [7] за даними pH-потенціометрії і спектрофотометрії двох паралельних серій за формулами (1, 2):

$$\beta_{\text{HzL}} = [\text{H}_z\text{L}]/[\text{L}][\text{H}]^z \quad (1);$$

$$\beta = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z\text{Cl}_q]/[\text{M}]^x[\text{L}]^y[\text{H}]^z[\text{Cl}]^q \quad (2).$$

Склад внутрішньої координаційної сфери комплексів Pd(II) визначали за співставленням положення максимуму смуги поглинання в ЕСП ($\nu_{\text{exp.}}$) з положенням максимуму, розрахованого теоретично за формулою:

$$\nu_{\text{calc.}} = n_1\nu(\text{Cl}) + n_2\nu(\text{O}_{\text{aqua}}) + n_3\nu(\text{N}_{\text{amine}}) + n_4\nu(\text{O}_{\text{phosph.}}),$$

де n_i – кількість донорних атомів кожного типу, ν – величина інкременту для донорного атома кожного типу (cm^{-1}): $\nu(\text{Cl}) = 5170$, $\nu(\text{O}_{\text{aqua}}) = 6580$, $\nu(\text{N}_{\text{amine}}) = 8460$ і $\nu(\text{O}_{\text{phosph.}}) = 6831$ [8].

Константи утворення протонованих форм ризедронової кислоти, які розраховано за даними двох паралельних pH-титрувань, наведено в таблиці 1. Кожна крива титрування містила понад 50 точок.

Таблиця 1

Константи утворення аніонів ризедронової кислоти та її комплексів із Pd(II)

Table 1.

Formation constants of anions of risedronic acid and its complexes with Pd(II).

Склад аніонів Ris кислоти та її комплексів із Pd(II)	$\lg\beta$
$[\text{HL}]^{3-}$	11.18 (1)
$[\text{H}_2\text{L}]^{2-}$	18.21 (2)
$[\text{H}_3\text{L}]^{-}$	24.22 (2)
$[\text{H}_4\text{L}]$	26.81 (3)
$[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$	39.26 (4)
$[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$	35.66 (4)
$[\text{PdHLC}_3]^{4-}$	30.25 (6)
$[\text{PdLC}_3]^{5-}$	22.35 (6)

Ризедронова кислота є чотирьохосновною кислотою, нейтральна форма якої існує у вигляді цвітер-іона з локалізацією від'ємного заряду на PO_3H групі та позитивного на атомі нітрогену піридинового кільця.

Як видно з таблиці 1, криву pH-титрування ризедронової кислоти описано рівноважними реакціями відщеплення чотирьох протонів. Розраховані значення констант депротонування ($\text{pK}_1 = 2.59$, $\text{pK}_2 = 6.01$, $\text{pK}_3 = 7.03$ та $\text{pK}_4 = 11.18$) знаходяться в межах значень, визначених різними методами за різної іонної сили та температури розчинів [9]. Автори цих досліджень наводять схему

депротонування ризедронової кислоти, за якою pK_1 , pK_3 та pK_4 відповідають депротонуванню POH -груп та pK_2 , яка відповідає відщепленню протона від протонованого атома нітрогену піридинового кільця. Близькі значення pK_2 та pK_3 можуть свідчити про існування двох таутомерних форм аніона складу $[H_2L]^{2-}$, в яких протонованими залишаються атом нітрогену та атом оксигену або два атоми оксигену фосфонових груп. За даними комп'ютерного моделювання та ЯМР-рН-титрування доведено,

що обидві таутомерні форми утворюються зі співвідношенням $\sim 50:50$ [10].

Комплексоутворення паладію(II) з ризедроновою кислотою. В ЕСП-серії розчинів із постійною концентрацією $K_2[PdCl_4]$ при зміні концентрації Ris кислоти до співвідношення $Pd(II):Ris=1:1$ спостерігали гіпсохромний зсув максимуму смуги поглинання, зумовленої утворенням хлороаквакомплексів паладію(II), з $\sim 21600\text{ см}^{-1}$ до $\sim 24800\text{ см}^{-1}$ (рис 1).

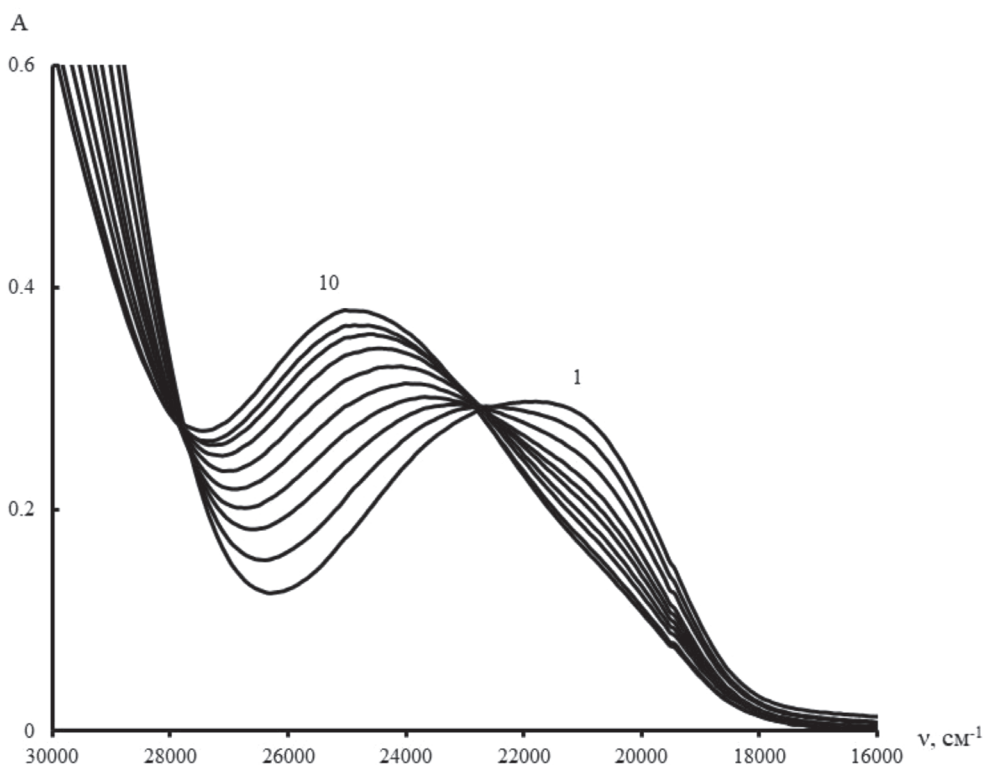


Рис. 1. ЕСП-системи K_2PdCl_4 - Ris ($C_{Pd(II)}=2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{Ris}=2.0 \cdot 10^{-4}$ - $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{KCl}=0.15$ моль/л; рН: 3.58 (1), 3.36 (2), 3.15 (3), 3.03 (4), 2.95 (5), 2.89 (6), 2.83 (7), 2.79 (8), 2.74 (9), 2.71 (10))

Fig. 1. EASs of the K_2PdCl_4 - Ris system ($C_{Pd(II)}=2.0 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, $C_{Ris}=2.0 \cdot 10^{-4}$ - $2.0 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$; $C_{KCl}=0.15\text{ mol L}^{-1}$; рН: 3.58 (1), 3.36 (2), 3.15 (3), 3.03 (4), 2.95 (5), 2.89 (6), 2.83 (7), 2.79 (8), 2.74 (9), 2.71 (10)).

Такий зсув може свідчити про утворення комплексу з хромофором складу $[\text{Pd};\text{N}_{\text{amine}};\text{3Cl}]$, для якого $\nu_{\text{calc.}} = 24000 \text{ см}^{-1}$. За даними спектрофотометрії та рН-потенціометрії, які наведено на рис.1., розраховано константу утворення комплексу складу $[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$ (табл. 1).

В ЕСП-системах $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:1$ при додаванні чотирьох еквівалентів лугу спостерігали зміни, які пов'язані зі зростанням інтенсивності смуги переносу заряду з ліганду на метал та її перекриванням зі

смугою d-d електронних переходів. Тому константи утворення комплексів у системі $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:1$ в області рН від 2.73 до 8.20 було розраховано за даними рН-потенціометрії (табл. 1). Використовуючи значення цих констант, побудовано діаграму розподілу рівноважних концентрацій комплексів Pd(II) із Ris залежно від рН (рис. 2). Послідовне утворення комплексів $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$, $[\text{PdHLCl}_3]^{4-}$ та $[\text{PdLCl}_3]^{5-}$ відбувається в результаті депротонування фосфонових груп ліганду.

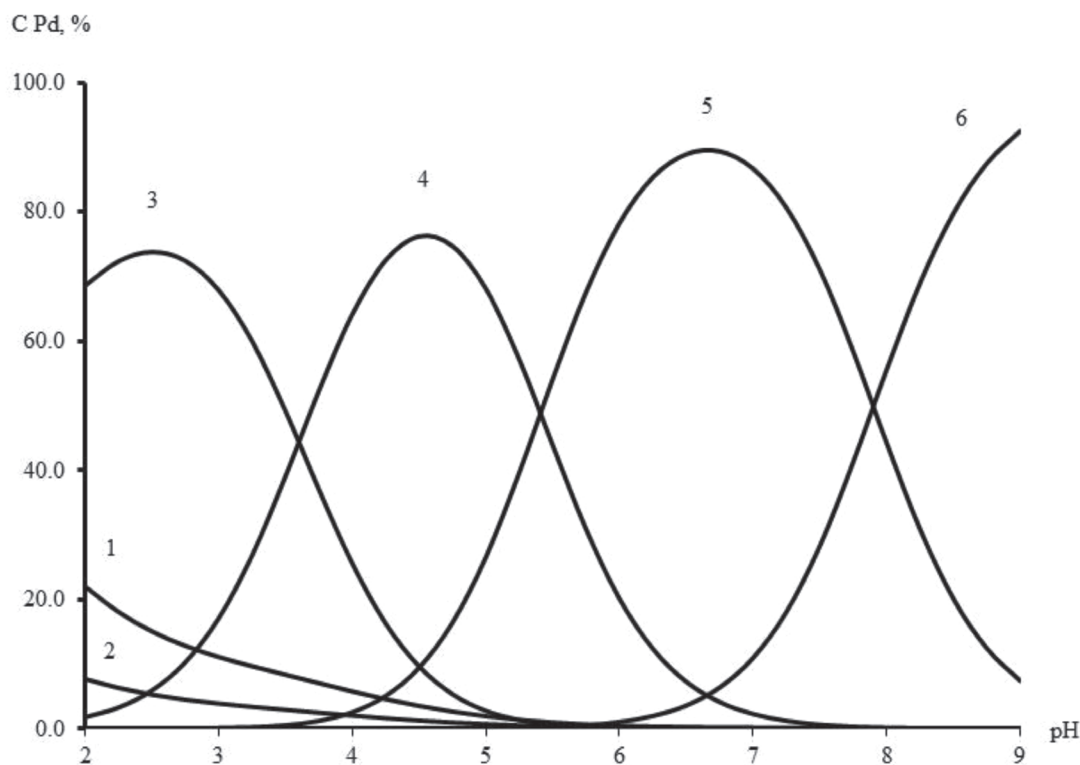


Рис. 2. Діаграма розподілу рівноважних концентрацій комплексів у системі $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:1$ залежно від рН. ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1); $[\text{PdCl}_3]^-$ (2); $[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$ (3); $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$ (4); $[\text{PdHLCl}_3]^{4-}$ (5); $[\text{PdLCl}_3]^{5-}$ (6))

Fig. 2 Equilibrium concentration distribution diagram of complexes formed in the $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:1$ system as a function of pH. ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1); $[\text{PdCl}_3]^-$ (2); $[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$ (3); $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$ (4); $[\text{PdHLCl}_3]^{4-}$ (5); $[\text{PdLCl}_3]^{5-}$ (6)).

Висновок про участь депротонованих фосфонових груп у координації до іона Pd(II) в комплексах зроблено на підставі даних спектрів ЯМР ^{31}P (табл. 2).

Табл. 2

Величини хімічних зсувів ^{31}P у спектрах ЯМР розчинів Ris та системи $\text{K}_2\text{PdCl}_4:\text{Ris}=1:1$

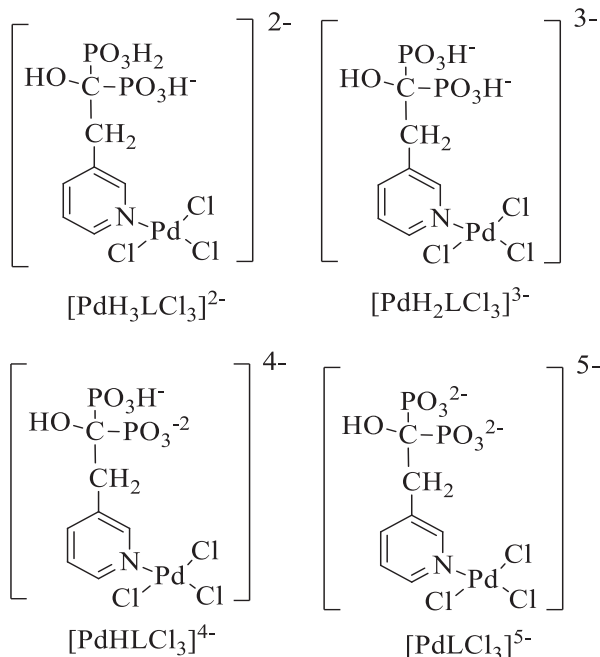
Table 2.

Chemical shift values of ^{31}P in the NMR spectra of solutions of Ris and the $\text{K}_2\text{PdCl}_4:\text{Ris}=1:1$ systems.

Ris		
pH	δP, м.ч.	
2.88	17.0	
5.69	16.9	
6.92	17.5	
8.65	17.8	
K ₂ PdCl ₄ :Ris=1:1		
	δP, м.ч. вільна Ris	δP, м.ч. Ris в комплексі
2.63	17.0 (26.4)*	17.5 (73.6)
3.16	16.8 (12.3)	17.3 (87.7)
4.35	—	17.3
6.37	—	17.8
8.20	—	17.6
K ₂ PdCl ₄ :Ris=1:2		
5.89	—	17.2
K ₂ PdCl ₄ :Ris=1:3		
6.71	—	17.4
K ₂ PdCl ₄ :Ris=1:4		
6.86	—	17.5

• – інтегральна інтенсивність сигналу (%)

У спектрах ЯМР ^{31}P розчинів ризедронової кислоти в широкому діапазоні рН спостерігали один сигнал в області $\delta^{31}\text{P}$ 16.9–17.8 м.ч. (табл. 2). У спектрах ЯМР ^{31}P розчинів системи $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:1$ при рН 2.73 та 3.18 ідентифіковано два сигнали з близькими значеннями хімічних зсувів, які відповідають сигналам фосфонових груп вільної Ris та фосфоновим групам Ris у складі комплексу відповідно. При підвищенні рН розчинів від 4.35 до 8.20 у спектрах ЯМР ^{31}P спостерігали один сигнал із $\delta^{31}\text{P}$ в області 17.3–17.8 м. ч., що свідчить про зв'язування Ris кислоти в комплекс із Pd(II). Близькі значення хімічних зсувів фосфонових груп вільної та зв'язаної в комплекс Ris, а також відсутність сигналів ядер фосфору координованих безпосередньо до Pd(II) фосфонових груп у слабкому полі в області 45–30 м. ч. свідчать про монодентатну координацію Ris атомом нітрогену піридинового кільця в комплексах еквімолярного складу.



Для з'ясування можливості утворення комплексів із координацією до центрального іона металу від 2 до 4 молекул Ris було досліджено розчини, в яких концентрація Pd(II) становила $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрація Ris – $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л та $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, яку створювали додаванням наважки Ris до розчинів $K_2[PdCl_4]$ у 0.15 моль/л KCl. Слід зазначити, що розчинність Ris при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ у розчинах з іонною силою від $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л до 4.844 моль/л NaCl

знаходиться в межах $2.7 \cdot 10^{-3}$ – $3.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л [10], що значно менше концентрацій в досліджуваних розчинах із $K_2[PdCl_4]$ у 0.15 моль/л KCl. При підвищенні pH відбувалося розчинення наважки Ris через утворення комплексів із Pd(II). В ЕСП розчинів із співвідношенням $K_2[PdCl_4]:\text{Ris}=1:1, 1:2, 1:3$ та $1:4$ спостерігали смуги поглинання, положення максимумів яких свідчать про утворення комплексів Pd(II) зі змінним складом хромофору (рис. 3).

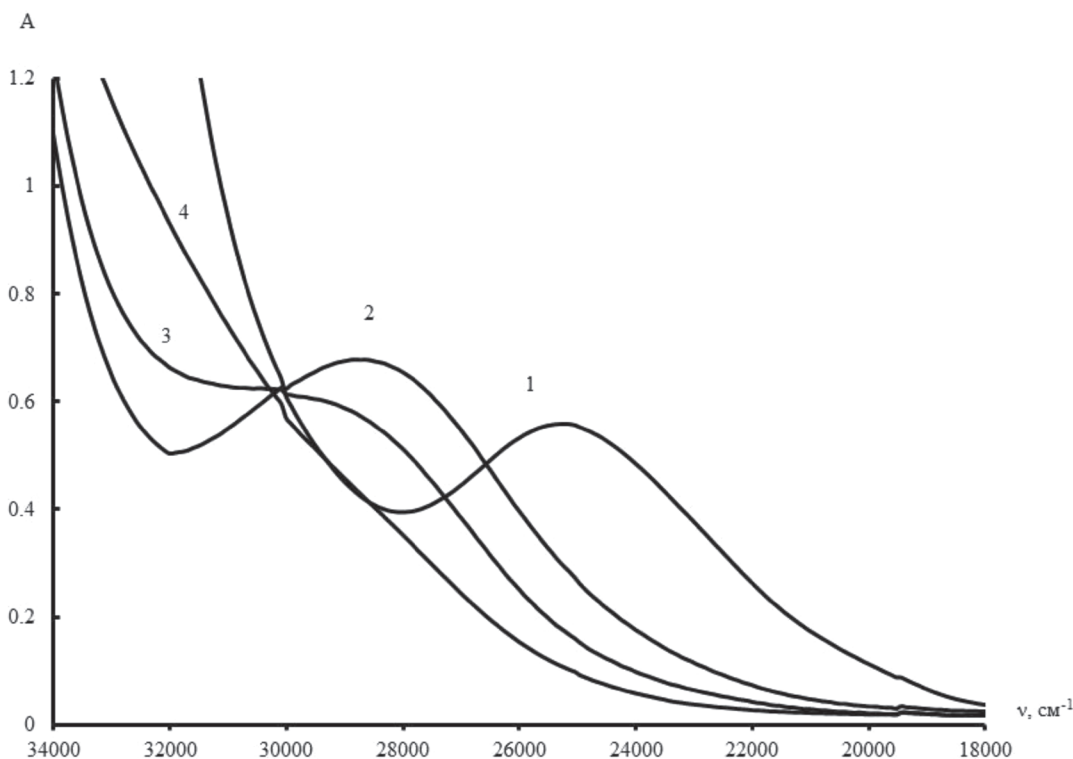


Рис. 3. ЕСП системи K_2PdCl_4 -Ris ($C_{Pd(II)}=C_{Ris}=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH=3.16 (1); $C_{Pd(II)}=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ris}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH=5.89 (2); $C_{Pd(II)}=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ris}=7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH=6.71 (3); $C_{Pd(II)}=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ris}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH=6.86 (4))

Fig. 3. EASs of the K_2PdCl_4 -Ris system ($C_{Pd(II)}=C_{Ris}=2.5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, pH=3.16 (1); $C_{Pd(II)}=2.5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, $C_{Ris}=5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, pH=5.89 (2); $C_{Pd(II)}=2.5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, $C_{Ris}=7.5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, pH=6.71 (3); $C_{Pd(II)}=2.5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, $C_{Ris}=1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹, pH=6.86 (4)).

Смуга поглинання з максимумом $\sim 28000 \text{ см}^{-1}$ відповідає комплексу з хромофором складу $[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{amine}}; 2\text{Cl}]$ ($\nu_{\text{calc.}} = 27300 \text{ см}^{-1}$), в якому до центрального іона металу координовано дві молекули ліганду атомами нітрогену піридинового кільця. В ЕСП розчину зі співвідношенням $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:3$ спостерігали смугу поглинання з максимумом $\sim 30000 \text{ см}^{-1}$, що відповідає утворенню комплексу з хромофором складу $[\text{Pd}; 3\text{N}_{\text{amine}}; \text{Cl}]$ ($\nu_{\text{calc.}} = 30500 \text{ см}^{-1}$) при монодентатній координації до Pd(II) трьох молекул ліганду. За наявності чотирьох молекул ліганду в ЕСП розчину маємо подальший гіпсохромний зсув положення максимуму смуги d-d електронних переходів, яка маскується інтенсивною смугою переносу заряду з ліганду на метал. Це може свідчити про утворення комплексу, в якому Pd(II) координує чотири молекули ліганду з формуванням хромофору складу $[\text{Pd}; 4\text{N}_{\text{amine}}]$ ($\nu_{\text{calc.}} = 33000 \text{ см}^{-1}$). Наявність у спектрах ЯМР ^{31}P розчинів із співвідношенням $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:2$, $1:3$ та $1:4$ лише одного сигналу з $\delta^{31}\text{P}$ в області $17\text{--}17.5 \text{ м. ч}$ підтверджує утворення комплексів Pd(II), в яких координовано дві, три та чотири молекули ліганду (табл. 2).

ВИСНОВКИ. Результати дослідження вказують на утворення в системі $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}=1:1$ комплексів еквімолярного складу $[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$, $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$, $[\text{PdHLCl}_3]^{4-}$ та $[\text{PdLCl}_3]^{5-}$, для яких розраховано константи утворення та побудовано діаграму розподілу їхніх рівноважних концентрацій залежно від pH розчину. За даними електронної спектроскопії та спектроскопії ЯМР ^{31}P встановлено монодентатний спосіб координації ризедронової кислоти до центрального іона металу атомом нітро-

гену піридинового кільця в еквімолярних комплексах, хромофори яких мають склад $[\text{Pd}; \text{N}_{\text{amine}}; 3\text{Cl}]$.

При збільшенні співвідношення $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]:\text{Ris}$ до $1:2$, $1:3$ та $1:4$ було виявлено утворення комплексів із хромофорами складу $[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{amine}}; 2\text{Cl}]$, $[\text{Pd}; 3\text{N}_{\text{amine}}; \text{Cl}]$ та $[\text{Pd}; 4\text{N}_{\text{amine}}]$, в яких до Pd(II) координовано 2, 3 та 4 молекули ризедронової кислоти відповідно, які зв'язані з центральним іоном металу монодентатно через атом нітрогену піридинового кільця.



Роботу виконано в рамках проекту цільової програми фундаментальних досліджень НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства» на 2020–2024 рр., N держреєстрації 0120U102323.

THE COMPLEX FORMATION OF PALLADIUM(II) WITH 1-HYDROXY-2-(3-PYRIDYL) ETHYLIDENE-DIPHOSPHONIC (RISEDRONIC) ACID.

O.M. Kozachkova^a, N.V. Tsaryk^a, V.V. Trachevskyi^b

^a*Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences,*

prospekt Akad. Palladina, Kyiv 03142, Ukraine;

^b*Technical center of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine,*

vul. Pokrovska, 13, Kyiv 04079, Ukraine,

**e-mail: akozachkova62@gmail.com*

The complex formation of $K_2[PdCl_4]$ with 1-hydroxy-2-(3-pyridyl)ethylidene-diphosphonic (risedronic, Ris, H_4L) acid in aqueous solutions with physiological concentration of chloride ions ($0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) was studied using pH-potentiometry, UV-Vis and NMR ^{31}P spectroscopy. It was found that in the system $K_2[PdCl_4]:\text{Ris}=1:1$, equimolar complexes are formed, for which the formation constants were calculated as follows: $[PdH_3LCl_3]^{2-}$ ($\lg\beta=39.26$ (4)), $[PdH_2LCl_3]^{3-}$ ($\lg\beta=35.66$ (4)), $[PdHLCl_3]^{4-}$ ($\lg\beta=30.25$ (6)), and $[PdLCl_3]^{5-}$ ($\lg\beta=22.35$ (6)). The monodentate mode of coordination of risedronic acid to the central metal ion via the nitrogen atom of the pyridine ring in equimolar complexes was determined. All equimolar complexes have the chromophore composition $[Pd;N_{\text{amine}};3Cl]$. The sequential formation of complexes $[PdH_2LCl_3]^{3-}$, $[PdHLCl_3]^{4-}$, and $[PdLCl_3]^{5-}$ occurs upon deprotonation of the phosphonic groups of the ligand, which are not directly coordinated to the Pd(II) ion. Based on the constructed diagram of the equilibrium concentration distribution of complexes, it was established that in the physiological pH range, the complex $[PdHLCl_3]^{4-}$ predominates.

The possibility of the formation the solution of complexes with coordination to Pd(II) from one to four molecules of risedronic acid, depending on the $K_2[PdCl_4]:\text{Ris}$ ratio and pH values, is shown. In the systems $K_2[PdCl_4]:\text{Ris} = 1:2, 1:3$, and $1:4$ at $pH>5$ complexes are formed in which two, three, or four molecules of risedronic acid are coordinated to Pd(II) in a monodentate mode via the nitrogen atom of the pyridine ring. These complexes have chromophores of the composition $[Pd;2N_{\text{amine}};2Cl]$, $[Pd;3N_{\text{amine}};Cl]$, and $[Pd;4N_{\text{amine}}]$, respectively. The presence of only a single signal at $\delta^{31}P \sim 17.3\text{--}17.8 \text{ ppm}$ in the

^{31}P NMR spectra of the $K_2[PdCl_4]:\text{Ris}$ systems with 1:1, 1:2, 1:3, and 1:4 ratios at $pH>5$, along with the absence of signals corresponding to phosphonate groups directly coordinated to Pd(II) (typically observed at $\delta^{31}P \sim 45\text{--}30 \text{ ppm}$), indicates that the phosphonate groups of the ligand do not participate in the coordination sphere of Pd(II).

Keywords: diphosphonic acid, palladium complexes, formation constants.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bortolamiol E., Novaselich S., Tupini C., Fagnani S., Gambari R., Demitri N., Lampronti I., Visentin F., and Scattolin T. Palladium(II)-Imidoyl Complexes: A New Piece in the Puzzle of Organopalladium Anticancer Agents. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2024. **27**. e202300673 pp. doi: 10.1002/ejic.202300673
2. Czarnomysy R., Radomska D., Szewczyk O. K., Roszczenko P., Bielawski K. Platinum and Palladium Complexes as Promising Sources for Antitumor Treatments. *Int. J. Mol. Sci.* 2021. **22**(15). 8271 pp. doi: 10.3390/ijms22158271
3. Scattolin T., Voloshkin V. A., Visentin F. and Nolan S. P. A critical review of palladium organometallic anticancer agents. *Cell Reports Physical Science*. 2021. **2**(6). 100446 pp. doi:10.1016/j.xcrp.2021.100446
4. Carneiro T. J., Martins A. S., Marques M. P. M. and Gil A. M. Metabolic Aspects of Palladium(II) Potential Anti-Cancer Drugs *Fron. Oncol.* 2020. **10**. 590970 pp. doi: 10.3389/fonc.2020.590970
5. Zhang S., Gangal G., Uludag H.. 'Magic bullets' for bone diseases: progress in rational design of bone-seeking medicinal agents. *Chem. Soc. Rev.* 2007. **36**(3). P. 507–531. doi: 10.1039/b512310k

6. Livingston S.E. Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. Pergamon Press. 1975. 208 pp.
7. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD, in: Comput. Methods Determ. Form. Constants, Springer US, Boston, MA. 1985. P 291–353.
8. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Kostromina N.A., Pekhnyo V.I. Cis-diaminodichloropalladium(II) and hydroxyethylidenediphosphonic acid interaction. *Ukr. Chem. J.* 2007. **73**(3). P. 15–19. (in Ukrainian).
9. Meloun M, Ferencikova1 Z., Malkova1 H., Pekarek T. Thermodynamic dissociation constants of risedronate using spectrophotometric and potentiometric pH-titration *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. **10**(2). P. 338–353. doi: 10.2478/s11532-011-0150-3
10. Bretti C., Cukrowski I., De Stefano C. and Lando G. Solubility, activity coefficients, and protonation sequence of risedronic acid. *J. Chem. Eng. Data.* 2014. **59**(11). P. 3728–3740. doi: 10.1021/je500621v
3. Scattolin T., Voloshkin V. A., Visentin F. and Nolan S. P. A critical review of palladium organometallic anticancer agents. *Cell Reports Physical Science.* 2021. **2**(6): 100446. doi:10.1016/j.xcrp.2021.100446
4. Carneiro T. J., Martins A. S., Marques M. P. M. and Gil A. M. Metabolic Aspects of Palladium(II) Potential Anti-Cancer Drugs *Fron. Oncol.* 2020. **10**: 590970. doi: 10.3389/fonc.2020.590970
5. Zhang S., Gangal G., Uludag H.. ‘Magic bullets’ for bone diseases: progress in rational design of bone-seeking medicinal agents. *Chem. Soc.Rev.* 2007. **36**(3): 507–531. doi: 10.1039/b512310k
6. Livingston S.E. Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. Pergamon Press, 1975. 208 pp.
7. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD, in: Comput. Methods Determ. Form. Constants, Springer US, Boston, MA, 1985. 291–353.
8. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Kostromina N.A., Pekhnyo V.I. Cis-diaminodichloropalladium(II) and hydroxyethylidenediphosphonic acid interaction. *Ukr. Chem. J.* 2007. **73**(3): 15–19. (in Ukrainian).
9. Meloun M, Ferencikova1 Z., Malkova1 H., Pekarek T. Thermodynamic dissociation constants of risedronate using spectrophotometric and potentiometric pH-titration *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. **10**(2): 338–353. doi.org/10.2478/s11532-011-0150-3
10. Bretti C., Cukrowski I., De Stefano C. and Lando G. Solubility, activity coefficients, and protonation sequence of risedronic acid. *J. Chem. Eng. Data.* 2014. **59**(11): 3728–3740. doi: 10.1021/je500621v

REFERENCES

1. Bortolamiol E., Novaselich S., Tupini C., Fagnani S., Gambari R., Demitri N., Lampronti I., Visentin F., and Scattolin T. Palladium(II)-Imidoyl Complexes: A New Piece in the Puzzle of Organopalladium Anticancer Agents. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2024. **27**: e202300673. doi: 10.1002/ejic.202300673
2. Czarnomysy R., Radomska D., Szewczyk O. K., Roszczenko P., Bielawski K. Platinum and Palladium Complexes as Promising Sources for Antitumor Treatments. *Int. J. Mol. Sci.* 2021. **22**(15): 8271. doi: 10.3390/ijms22158271

Стаття надійшла 01.03.2025.

PROPOSED COMPOSITION OF COMPLEXES AND ION ASSOCIATES IN CITRIC ACID SOLUTIONS CONTAINING NICKEL SULFAMATE AND POTASSIUM PERRHENATE.

T.V. Maltseva

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Academician Palladin Ave., 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine

**e-mail: maltseva50tv@gmail.com*

The article presents an analysis of the experimental data available in the scientific literature on the conditions for obtaining nickel-rhenium alloys, promising as cathodes for electrolytic hydrogen production. The problem of searching for additional evidence of the mutual influence and interaction of nickel (II), citrate and perrhenate ions in the deposition electrolyte is formulated. For this purpose pH-metric titration of solutions containing (1) citrate ions only; (2) citrate and nickel(II) ions; (3) citrate, nickel(II) and potassium perrhenate ions – was carried out in the pH range from 1.5 to 2.0. Simultaneous release of protons associated with both the reaction of nickel with citrate to form the corresponding NiHCit^- complexes and the reaction of citrate with perrhenate to form the $(\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{Cit})^{2-}$ complexes was shown. Since the total concentration of reacted protons in the solution with nickel (II) and perrhenate corresponds to the sum of the concentrations of nickel and perrhenate ions, this confirms that reaction of complexes of citrate/perrhenate formation occurs simultaneously (in parallel) with the reaction of the formation of the nickel-citrate complexes. And further pH arising should lead to well-known formation of NiCit_2^{4-} complexes, which can be associated with two ions of perrhenate. Based on the analysis of data concerning the influence of the components of nickel-rhenium alloy deposition electrolytes on electrodeposition results, it was concluded that the predominant form providing the observed results concern both high current yield and high rhenium content in the alloy is an electrochemically inactive ion associate consisting of the NiCit_2^{4-} complex and two perrhenate ions. Destroying in the near-cathode solution layer, it provides a periodic predominance of perrhenate ions, which can be restored without kinetic difficulties. The composition of complexes and ionic associates is proposed for a wide range of experimental data on the induced deposition of nickel-rhenium alloy coatings from citrate electrolytes, based on the quantitative ratios of the complex components in the electrolyte and the pH value.

Key words: nickel-rhenium alloys, citrate complexes, ion interaction, pH-titration, electrolyte composition, calculations.

INTRUDUCTION. Many research groups have shown a significant decrease in the overpotential of the hydrogen evolution reaction (HER) in an alkaline medium in comparison with individual alloy components on iron-rhenium subgroup metal alloys, and have confirmed the acceptable stability of the alloy properties and their high corrosion resistance. In 2008, the authors of [1] reviewed the works on the electrodeposition of rhenium and its alloys, in which, among other things, it was noted that the deposition mechanism of rhenium alloys is a subject of discussion. A number of studies since 2009 [2–7] have been aimed at studying the electrodeposition and properties of nickel-rhenium alloy coatings from citrate-containing electrolytes, as well as the proposed mechanisms of metal co-deposition in the alloy. Most of the electrolytes contained nickel sulfamate, boric acid, citrate and perrhenate ions. Addition of sulfamate to galvanic baths results in higher deposition rates, superior scattering ability, and reduced porosity and residual stresses in the coating [8]. Citrate forms stable complexes with Ni, Co, and Fe, which has a positive effect on the deposition of alloys of these elements [9]. It was found that the alloy composition is influenced by such key factors as the ratio of concentrations of the three components of the electrolyte (nickel, citrate, perrhenate ions), pH of the solution, temperature and the applied value of the deposition current density. It should be noted that with a ratio of citrate and nickel ions of 1:1 (34 mmol/l), the maximum achieved concentration of rhenium in the alloy was 54.9 at. %, with a current efficiency of no more than 60% [7]. At the same time, a detailed study of the effect of the ratio of the concentrations of the iron group metal and citrate ions showed [4] that it is in this case

that the ratio of partial deposition currents Ni/Re is maximum, and to increase the concentration of rhenium in the alloy, it is necessary to increase the concentration of citrate ions in the electrolyte. The question of the existence of complexes of the putative composition $\text{ReO}_4^-/(\text{NiCit})^-$ or $\text{ReO}_4^-/(\text{NiCit})_2^{4-}$ in such solutions arose on the basis of data on the mutual influence of both the presence and the change in the concentration of each of the deposited components on the current efficiency and the composition of the resulting alloy. Based on the results of these studies and some earlier ones, it could be assumed that the simultaneous electrodeposition of nickel and rhenium is due to the interaction of ions of all three components in the electrolyte: perrhenate, nickel and citrate. The mechanism proposed in [2] was based on a special type of chemical precipitation in which the reducing agent is metallic Ni, formed *in situ*. In [3], the probable mechanism by which the addition of Ni, Fe or Co to the solution increases the deposition rate of Re is a unique type of chemical precipitation in which the reducing agent is Me0, formed *in situ*. The authors of the study [4] indicate that, based on all the signs discovered, the electrodeposition of the nickel-rhenium alloy should be recognized as induced, by analogy with the deposition of alloys of iron subgroup metals with molybdenum and tungsten. Induced co-deposition of rhenium from such rhenium-containing electrolytes proceeds without kinetic difficulties. Coatings up to 25 microns thick were obtained in 60 minutes of deposition with a current efficiency of up to 95%, and the concentration of rhenium in the alloy can reach a value greater than 90%. The assumption about the interaction of perrhenate and citrate ions with the formation of a reversible electroactive

complex citrate/perrhenate ($\text{H}_2\text{CitReO}_4$)²⁻ was previously put forward to explain the catalytic effect of citrate ions on the reduction of ReO_4^- ions in electrolytes with medium acidity ($\text{pH} = 2-5$), which was demonstrated by polarography [10]. However, the authors failed to confirm the formation of such complexes by spectrophotometry either in the visible or UV spectrum. In later studies of the ternary system «nickel-citrate-perrhenate», nickel complexes with perrhenate ions were also not detected [11]. At the same time, the alloy deposition indices indicate the interaction of all three components in the electrolyte. The authors of [11] particularly emphasize the fact that the manifestation of the above phenomena requires the simultaneous presence of the three components in the electrolyte. And this fact leads to the conclusion about the existence of a precursor similar to that detected in the case of induced co-precipitation of alloys with tungsten [12–14]. But since in the case of a direct analogy it is necessary to assume the formation in solution of a complex containing 9 perrhenate molecules, which is impossible, on the basis of the fundamental role of freshly deposited nickel in the electroreduction of rhenium, discovered in works [2–6], a catalytic mechanism of alloy deposition was proposed according to which Ni^{2+} ions are reduced and deposited first and, as a strong reducing agent, promote the reduction of 7-valent rhenium in perrhenate ions to the 5-valent form in ReO_3^- ions. Thus, the electrodeposition of the alloy is interpreted as a catalytic process in which nickel plays the role of a catalyst for the reduction of rhenium. Its concentration should not change as a result of the overall reaction. But since some amount of nickel was detected in the part of the coating consisting mainly of rhenium, it had to be sta-

ted that the process is unique and the catalyst is formed in situ as part of the reduction process.

In contrast to earlier studies [2–7], in which the deposition time of alloy coatings was minutes and hours, the initial stages of alloy deposition were studied in [9] in order to better understand and confirm the catalytic mechanism of deposition. In this work, the electrodeposition of Re-Ni alloys was studied at a deposition time of 0.05–60 s, and the authors found rhenium current efficiency values significantly exceeding 100%. The alloy current efficiency and the rhenium content in the coating decreased with increasing alloy deposition time. According to the authors, this nature of the dependence of rhenium deposition on deposition time indicates the occurrence of a parallel chemical reaction at the early stages of alloy deposition, catalyzing the deposition of rhenium into the alloy. A sharp decrease in the rate of this chemical reaction, leading to a decrease in the current efficiency and the rhenium content in the alloy, was previously interpreted by the authors as a change in the catalytic properties of the surface as the alloy is deposited. Despite the convincingness of the catalytic mechanism of alloy electrodeposition, subsequent works by these authors are aimed at clarifying the possibility of interaction between the components of the electrolyte, which determines the previously discovered interdependencies of the current yields and metal concentrations in the alloy on the ratio of component concentrations in the solution. In the study [15], the concept of weak ionic interaction in electrolytes was proposed, which was verified based on conductometry, UV-visible and Raman spectroscopy data. The dependences of the intensity ratios in the spectra related to different vibrations in perrhenate ions indicate some deformation of

these ions, and, as a consequence, the nickel-citrate complex, due to their interaction in the electrolyte. However, the formation of the ternary complex «nickel-citrate-perrhenate» was not confirmed. No evidence of perrhenate complexes with the other two components of the electrolyte was also found. However, the increasing deformation of the perrhenate ions with increasing molar ratio $[\text{NiCit}]^-/\text{ReO}_4^-$ was clearly demonstrated by Raman spectroscopy. Therefore, the weak interaction of these ions in solution is definitely observed and is strong enough both to change the shape of ReO_4^- and $[\text{NiCit}]^-$ or $[\text{NiHCit}]$ particles in solution and to increase the alloy deposition rate. In this case, it seems to the authors that the induced interaction is a catalytic process involving the stage of simultaneous reduction of ReO_4^- and $[\text{NiCit}]^-$ or $[\text{NiHCit}]$ particles, which mutually influence each other due to the weak interaction in solution. In [16], rhenium-nickel-citrate electrolytes of different compositions were studied by Raman spectroscopy. The peaks of two main bonds in ReO_4^- , at 972 cm^{-1} and 331 cm^{-1} , were attributed to the symmetric $\text{Re}=\text{O}$ stretching and $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ deformation, respectively. It was shown that the ratio of these intensity peaks decreases with increasing Ni ion concentration and Ni/Re ion ratio in the electrolyte. The effect of Ni-Cit ions on the vibrations of the atom in ReO_4^- denotes the deformation of ReO_4^- ions. Based on these results, the authors suggested some interaction of Ni-Cit ions with ReO_4^- , leading to their deformation. It was assumed that the interaction was weak, since no shift in fundamental positions was observed. In addition, no complexes of ReO_4^- and Ni ions were observed in citrate electrolytes using UV-V spectroscopy and conductometry methods for identifying

such complexes. Recently, the authors further confirmed the proposed mechanism experimentally using aberration-corrected spherical scanning transmission electron microscopy (STEM) and atom probe tomography to characterize the structures at the atomic scale and the part-per-million atomic level 3D chemistry. A unique combination of multilayered and columnar Re-Ni structure consisting of thicker Re and thinner Ni-rich alternating layers was observed. In this work, the coatings formed during the initial stage of electrodeposition of alloy coatings were investigated by the such methods: Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) and High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)). The observed results support the concept of a chemical reaction that decays with increasing deposition time and are consistent with the changes in the composition of the catalytic electrode surface during the deposition process. In all deposited coatings studied, both bound Re-Ni ions and individual Ni and Re ions were detected. The intensity associated with nickel increased significantly in the direction from the substrate-coating interface to the outer side of the Re-Ni alloy coating. This trend corresponds to the decrease in rhenium concentration with increasing deposition time, and small periodic increases and decreases in the intensity related to Ni ions were also observed as well as a periodic changes in the intensities related to Re and Re-Ni ion with sputtering time. The increase of the Re and Re-Ni intensities was accompanied by a decrease of Ni intensity, and vice versa. According to the SIMS and XPS results, Re-Ni , Re-NiO_x (Re-Ni-O , Re-Ni-O_2) and $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-Re-Ni}$ are present on the surface, while Re-Ni is present in the bulk, indicating a significant interaction between Ni

and Re in the Re-Ni coatings. Although such interaction cannot be considered as a definitive proof of simultaneous deposition from a precursor containing ReO_4^- and complexes of the composition $(\text{NiCit})^-$ or $(\text{NiCit})_2^{4-}$, it is indirect evidence for this idea. In [17], the dependences of the amount of formed citrate-perrhenate complexes $(\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{Cit})^{2-}$ on the pH of the solution are presented. Based on the acid-base equilibria described in [17], one can assume different behavior of solutions of citric acid, citric acid with the addition of nickel sulfamate, and citric acid with the addition of nickel sulfamate and potassium perrhenate with the sequential addition of alkali, similar to the process of potentiometric titration. A quantitative assessment of the change in the pH of solutions

upon the addition of 1 M KOH, according to our assumptions, could provide additional information on the processes occurring in citrate electrolytes for the deposition of coatings with the NiRe alloy.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. A solution of citric acid (*Cit*) containing $0.32 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ of citric acid was prepared, as well as solutions of (*Cit-Ni(II)*) and (*Cit-Ni(II)-ReO₄⁻*), containing the same concentrations of citric acid ($0.32 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and nickel sulfamate ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and differing in the presence of perrhenate ions in the composition. The concentration of potassium perrhenate in the *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻* solution was $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. The composition of the solutions for potentiometric titration is given in Table 1.

Table 1.

Composition of solutions for pH-metric titration.

Solution	C, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	KReO_4^-
<i>Cit</i>	0.32	–	–
<i>Cit-Ni(II)</i>	0.32	0.1	–
<i>Cit-Ni(II)-ReO₄⁻</i>	0.32		0.03

The initial pH values of the *Cit-Ni(II)* and *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻* solutions were the same: 1.56 pH units, and 1.81 pH units for the *Cit* solution (16 °C). Precisely measured volumes of 1 M KOH solution were added to the solutions, mixed for 30–40 min, and the equilibrium pH values were measured. Figure 1(a) shows the dependences of the equilibrium pH values of *Cit*, *Cit-Ni(II)* and *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻* solutions after adding a 1 M KOH solution. From the obtained dependences, the pH values of all three solutions were extracted to calcu-

late the change in the proton concentration in the *Cit-Ni(II)* and *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻* solutions in relation to the proton concentration in the *Cit* solution during titration with 1 M KOH:

$$\Delta C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}(1)} - 10^{-\text{pH}(2)} \quad (1),$$

where pH(1) and pH(2) are the equilibrium values in *Cit-Ni(II)* (or *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻*) and *Cit* solutions after addition of 1 M KOH. The calculations results are shown in Fig. 1(b), changing of additional OH^- and H^+ concentration ΔC_{H^+} , ΔC_{OH^-} are summarized.

The release of protons into a *Cit* solution upon addition of alkali can be described by the equation:

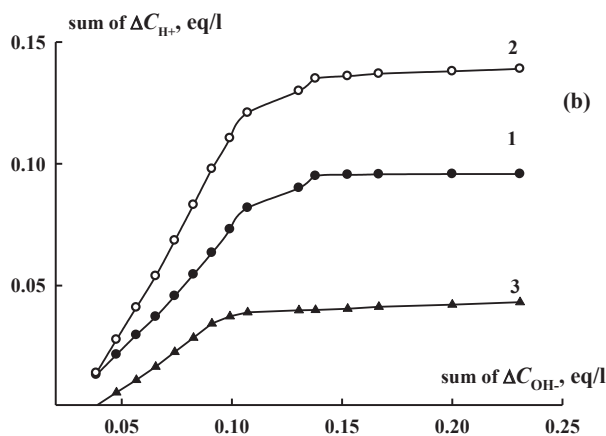
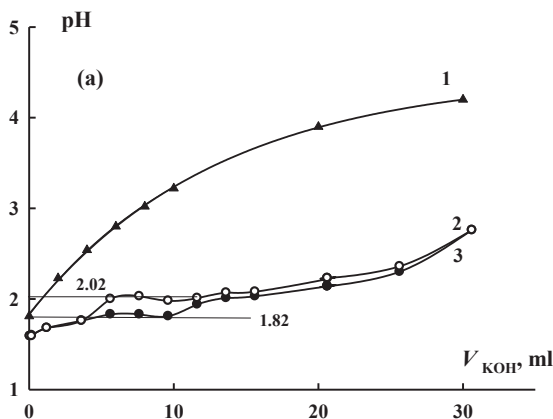
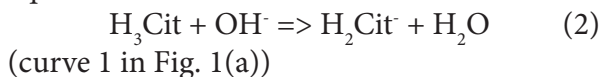
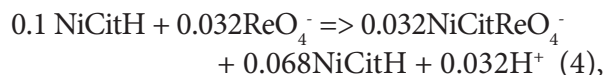
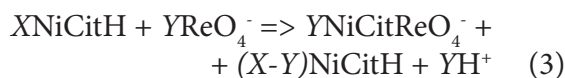


Fig. 1 – Results of pH-metric titration of solutions: *Cit* (1), *Cit-Ni(II)* (2), *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻* (3) (a) and the total change in proton concentration in solutions of *Cit-Ni(II)* (1), *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻* (2) in relation to *Cit* after addition of KOH solution; (3) – the difference between curves (2) and (1).

The release of protons into the *Cit-Ni(II)* solution occurs according to the well-known reaction of the formation of a protonated nickel complex.

As follows from the results presented in Fig. 1, in the presence of perrhenate ions in a solution containing citrate and nickel, another reaction occurs, accompanied by the release of a certain amount of protons.

This reaction could be represented as the addition of perrhenate ions to the *NiCitH* complex already present in the solution, and “weak ionic interaction” occur in the solution in accordance with the assumptions set out in [15]):



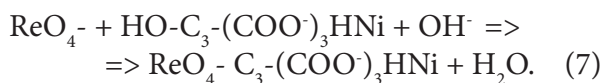
or it can be related to the occurrence of a reaction between citrate ions and perrhenate ions that is independent of the presence of nickel ions (reactions 4, 5 [18]):



Reaction (5) can occur simultaneously with reaction (4), affecting the total number of protons released into solution and reducing the stoichiometric number of protons in accordance with reaction (4).

But, based on the parallel release of protons in these two solutions upon addition of alkali, reactions accompanied by the release of protons, as can be assumed, occur with the same citric acid ions, i.e. the formation of the corresponding amount of *NiCit-ReO₄⁻* occurs according to reaction (3), (4). In more detail, this complex can be written as $\text{HO-C}_3\text{-(COO-)}_3\text{NiReO}_4^-$ in which nickel can be bound, as an assumption, to one of the car-

boxyl groups, and the perrhenate ion – to two. It is also likely that the acidic residue of perrhenate can be bound to the alcohol group of citrate («weak ionic interaction», [15]):



In both cases, the formation of a complex or, rather, an ionic associate in solution takes place, binding rhenium and nickel in a 1:1 ratio, as was first suggested back in 1985 by the H. Fukushima.

What conclusions can be drawn from the results presented in Fig. 1(b)? Firstly, the total concentration of protons released into the solution in both cases – for the *Cit-Ni(II)* solution and for the *Cit-Ni(II)-ReO₄⁻* solution, in the first approximation, corresponds to the total concentration of the components of the solutions. This gives grounds for assuming that the corresponding reactions occur – the formation of the citrate complex and reactions (5) and/or (6). Almost all nickel ions in the solution are converted into the citrate complex, since the total concentration of reacted protons is close to 0.1 mol·dm⁻³. Secondly, since the total concentration of reacted protons in the solution with perrhenate corresponds to the sum of the concentrations of nickel and perrhenate, this confirms that reaction (5), (6) occurs simultaneously (in parallel) with the reaction of the formation of the nickel-citrate complex. When converting the pH value of the solution containing all components to the alkaline region, the predominant citrate complex of nickel will be the NiCit₂⁴⁻ form [1]. Thus, under the conditions of NiRe alloy precipitation (pH not lower than 5 and nickel concentration of 0.1 mol·dm⁻³), the NiCit₂⁴⁻ form is present in the solution in a significant amount, increa-

sing to a maximum value with an increase in the concentration of citrate ions. At an elevated temperature, at which the alloy is precipitated, the addition of perrhenate ions with the formation of an ionic associate of the NiCit₂⁴⁻ form and 2 ReO₄⁻ ions becomes more likely.

To establish the type of influence of citrate concentration and the ratio of electrolyte components on the alloy composition, the data from [2, 7, 4] were analyzed. Fig. 2 shows the dependences of the ratio of alloy component concentrations (Ni, Re) on the ratio of the concentrations of the components of the ionic components of the solution (Ni, Re, Cit). The alloys were deposited at a current of 25 [7] – 50 [2] mA·cm⁻².

The dependences in Fig. 2 show that the concentration of citrate ions significantly affects the ratio of components in the alloy and partial currents. It should be taken into account that an increase in the concentration of citrate ions in the nickel-citrate system leads to an increase in the proportion of the NiCit₂⁴⁻ complex [1]. Similarly, an increase in the concentration of iron subgroup metal ions in the solution leads to an increase in the concentration of this complex. In [1] on Fig 1(b) the concentration distribution of Ni²⁺-Cit³⁻ complexes as a function of the overall citrate concentration (0.1 M NiSO₄, pH = 8.0) is shown. From the data it can be concluded that sharp arising of NiCit₂⁴⁻ concentration occurs along concentration of citrate in solution. Therefore, it is this complex, capable of adding two perrhenate ions to form the corresponding ionic associate NiCit₂(ReO₄)₂, that can play a significant role in the process of electrodeposition of NiRe alloys. The concentration of NiCit₂(ReO₄)₂ should be very high, respectively, under conventional conditions of the alloys electrodeposition.

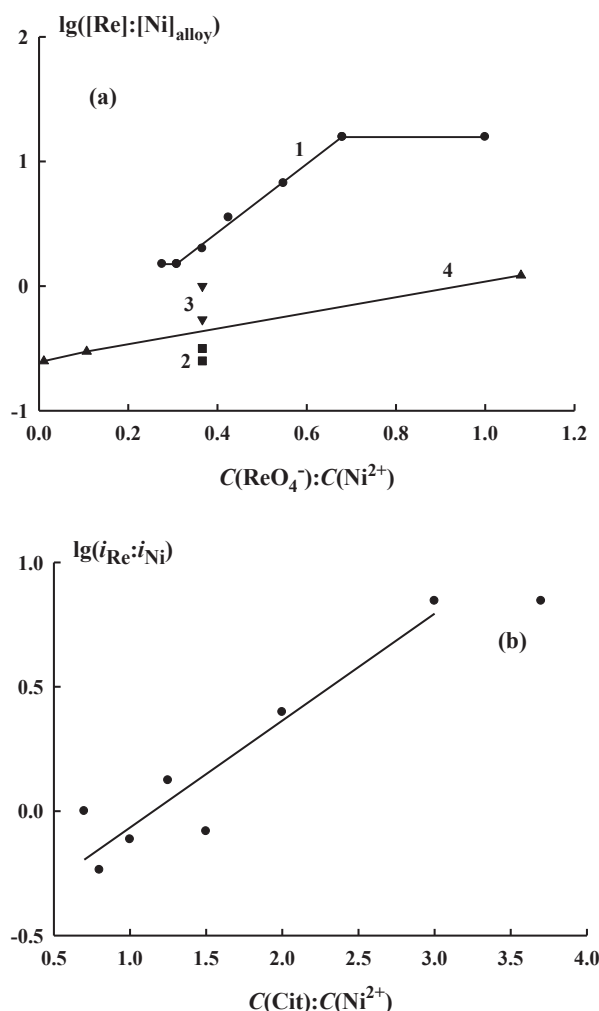


Fig. 2 – The ratio of Re to Ni concentrations in the NiRe alloy on the ratio of their ion concentrations in the solution: 1, 2, 3 [2], 4 [7]; the ratio of the concentrations of citrate ions and nickel ions: 3:1 (1), 2:1 (3), 1:1 (2, 4) (a) and the ratio of rhenium to nickel partial currents of deposition on the ratio of the concentrations of citrate ions and nickel ions [4].

Based on the concentrations of nickel and rhenium in the alloy, in accordance with the results of the study [4], the estimated concentrations of complexes and ionic associates in the electrolyte were calculated.

Figure 3 is constructed based on the data of work [4] (Fig. 3(a), averaged data) and the estimated calculation of the ratio of various complexes ($NiCitReO_4^-$; $NiHCit$; $NiCit$; $NiCit_2H_2$; $NiCit_2(ReO_4^-)_2$) in the electrolyte of the composition, mmol: ReO_4^- – 34; Ni^{2+} – 93; Cit – (93-340). Experimental results and calculation are represented for the given deposition current density of $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

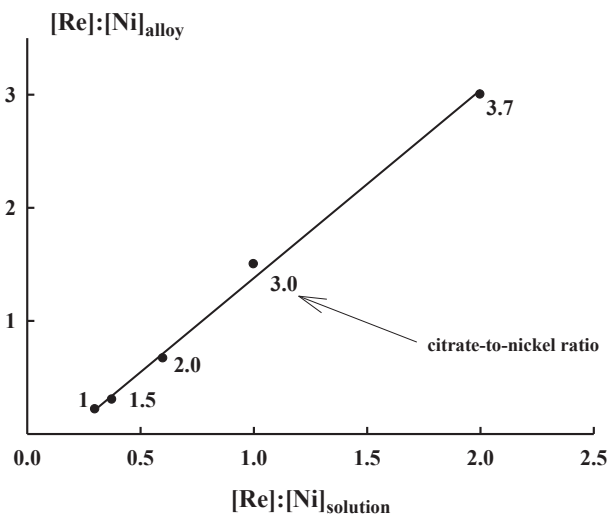


Fig. 3 – The ratio of the concentrations of the alloy components depending on their ratio in the composition of the supposed complexes contained in the electrolyte.

Examples of calculation:

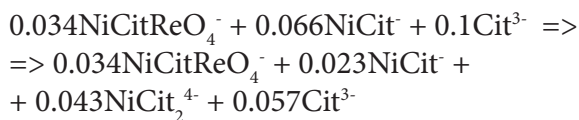
1. $C(Cit):C(Ni^{2+}) = 1:1$ and $[Re]:[Ni]_{\text{alloy}} = 18:82$ (point 0.22 on the Y coordinate axis).

By analogy with the equation (3) we can write:

$0.034NiCitReO_4^- + 0.066NiCit$, and point on the X coordinate axis will be $0.034/0.066 = 0.34$

2. $C(Cit):C(Ni^{2+}) = 2:1$ and $[Re]:[Ni]_{\text{alloy}} = 40:60$ (point 0.67 on Y coordinate axis).

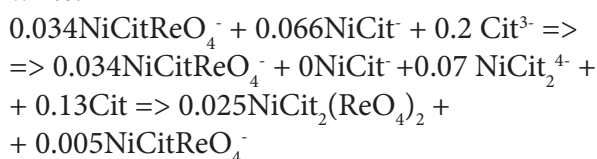
By analogy with the equation (3) we can write:



and point on the X coordinate axis will be $0.034/0.057 = 0.6$, because of NiCit_2^{4-} is electrochemically inactive form, and shouldn't be calculated.

3. $\text{C}(\text{Cit}):\text{C}(\text{Ni}^{2+}) = 3.7:1$ and $[\text{Re}]:[\text{Ni}]_{\text{alloy}} = 75:25$ (point 3 on Y coordinate axis).

By analogy with the equation (3) we can write:



and point on the X coordinate axis will be $0.034/0.057 = 2.2$.

CONCLUSIONS. The article presents an analysis of the experimental data available in the scientific literature on the conditions for obtaining nickel-rhenium alloys, promising as cathodes for electrolytic hydrogen production. The problem of searching for additional evidence of the mutual influence and interaction of nickel(II), citrate and perrhenate ions in the deposition electrolyte is formulated. For this purpose pH-metric titration of solutions containing (1) only citrate; (2) citrate and nickel(II); (3) citrate, nickel(II) and potassium perrhenate in the pH range from 1.5 to 2.0 was carried out. Simultaneous release of protons associated with both the reaction of nickel with citrate to form the corresponding NiHCit complex and the reaction of citrate with perrhenate was shown.

Based on the analysis of experimental results concerning the influence of the components of nickel-rhenium alloy deposition electrolytes on electrodeposition results, it was concluded that the predominant form provi-

ding the observed results in high current yield and rhenium content in the alloy is an electrochemically inactive ion associate consisting of the NiCit_2^{4-} complex and two perrhenate ions. Destroying in the near-electrode layer, it provides a periodic predominance of perrhenate ions, which can be restored without kinetic difficulties. The composition of complexes and ionic associates is proposed for a wide range of experimental data on the induced deposition of nickel-rhenium alloy coatings from citrate electrolytes, based on the quantitative ratios of the components in the electrolyte and the pH value.



The work was carried out with the financial support of the National Academy of Science of Ukraine within the state budget topic 328-E «Finishing of materials in order to give them unique functional properties», the state registration number: 0123U100650.

**ВІРОГІДНИЙ СКЛАД КОМПЛЕКСІВ ТА
ІОННИХ АСОЦІАТІВ У РОЗЧИНАХ ЛИМОННОЇ
КИСЛОТИ, ЩО МІСТЯТЬ СУЛЬФАМАТ
НІКЕЛЮ І ПЕРРЕНАТ КАЛІЯ**

Т. В. Мальцева

*Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ
03142, Україна*

**e-mail: maltseva50tv@gmail.com*

У статті представлено аналіз наявних у науковій літературі експериментальних даних про умови отримання нікель-ренієвих

сплавів, перспективних як катоди для електролітичного отримання водню. Сформульовано завдання пошуку додаткових доказів взаємного впливу та взаємодії іонів нікелю(II), цитрату та перренату в електроліті осадження. Проведено рН-метричне титрування розчинів, що містять (1) тільки цитрат; (2) цитрат та нікель (II); (3) цитрат, нікель (II) та перренат калію в діапазоні рН від 1.5 до 2.0. Показано одночасне виділення протонів, пов'язане як із реакцією нікелю з цитратом з утворенням відповідного комплексу NiHCit^+ , так і з реакцією цитрату з перренатом з утворенням комплексу $(\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{Cit})^{2-}$. На підставі аналізу даних щодо впливу компонентів електролітів осадження нікель-ренієвих сплавів на результати електроосадження зроблено висновок про те, що переважною формою, що забезпечує результати з високим виходом за струмом і вмісту ренію в сплаві, є іонний асоціат, що складається з комплексу NiCit_2^{4-} та двох перренат-іонів. Руйнування цієї електрохімічно неактивної форми в приелектродному шарі призводить до періодичного суттєвого збільшення концентрації перренат-іонів, які можуть відновлюватися без кінетичних труднощів. На підставі літературних експериментальних даних щодо індукованого осадження покриттів сплавом нікель – реній з цитратних електролітів запропоновано варіанти співвідношення комплексів та іонних асоціатів залежно від складу електроліту та значення рН.

Ключові слова: сплави нікель – реній, цитратні комплекси, іонна взаємодія, рН-титрування, склад електроліту, розрахунки.

REFERENCES

1. Eliaz N., Gileadi E., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 42, Springer, New York, 2008, p. 191 (Chapter 4).
2. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 2009. **54**(25): 6028–6035.
3. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of alloys of rhenium with iron-group metals from aqueous solutions, *Electrochem. Soc. Trans.* 2010. **25**: 137–149.
4. Naor A., Eliaz N., and Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**: D422–D427.
5. Naor-Pomeranz A., Eliaz N., and Gileadi E. Electrodeposition of rhenium-tin nanowires. *Electrochim. Acta*. 2011. **56**(18): 6361–6370.
6. Contu F. and Taylor S. R. Further insight into the mechanism of Re–Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths. *Electrochim. Acta*. 2012. **70**: 34–41.
7. Zabinski P. R., Franczak A., and Kowalik R. Electrodeposition of Functional Ni-Re Alloys for Hydrogen Evolution. *ECS Transactions*. 2012. **41**(33): 39–48.
8. Eliaz N., Sridhar T. M., and Gileadi E., Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochim. Acta*. **50**: 2893–2904.
9. Naor-Pomeranz A., Burstein L., Eliaz N., Gileadi E. Direct Experimental Support for the Catalytic Effect of Iron-Group Metals on Electrodeposition of Rhenium. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010. **13**(12): D91–D93.
10. Vajo J. J., Aikens D. A., Ashley L., Poeltl D. E., Bailey R. A., Clark H. M., and Bunce S. C., Facile Electroreduction of Perrenate in Weakly Acidic Citrate and Oxalate Media. *Inorg.*

- Chem.* 1981. **20**: 3328–3333.
11. Berkh O., Eliaz N., and Gileadi E. The Initial Stages of Electrodeposition of Re-Ni Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161**: D219–D226.
 12. Younes O. and Gileadi E. Electroplating of Ni /W Alloys: I. Ammoniacal Citrate Baths. *J. Electrochem. Soc.* 2002. **149**: C100.
 13. Younes-Metzler O., Zhu L., and Gileadi E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Electrochim. Acta.* 2003. **48**: 2551–2562.
 14. Eliaz N., Sridhar T. M., and Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochim. Acta.* 2005. **50**: 2893–2904.
 15. Berkh O., Khatchatouriants A., Eliaz N., and Gileadi E., The Influence of Weak Ionic Interactions on Electrode Reactions during Electrodeposition of Re-Ni Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161**: D632–D639.
 16. Berkh O., Burstein L., Gladkikh A., Eliaz N. Characterization of Re-Ni Films after the Initial Stages of Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**(7): D295–D299.
 17. Kohlickova M., Jedinakova-Krizova V., Konirova Chromatographic study of ^{186}Re complexes with various ligands R. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 1999. **242**(2): 545–549.

Стаття надійшла 07.02.2025.

ВПЛИВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНИХ ЗАМІСНИКІВ НА ПРОВІДНІСТЬ

ФТОРИДПРОВІДНИХ ФАЗ $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$
ТА $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M=K, Rb, Nd, Sm$)

А. А. Нагорний*, А. О. Омельчук

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського
Національної академії наук України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ 03142, Україна
*e-mail: nahornyi.anton@gmail.com

Виконано оцінку впливу заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} на провідність синтезованих фторидпровідних фаз $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ та $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$. Нестехіометрична фаза $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ характеризується високою провідністю, яка при 373 К складає $2,9 \cdot 10^{-3}$ См/см і майже на порядок величини вища за провідність β - $PbSnF_4$. Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у нестехіометричній фазі $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ сприяє збільшенню електропровідності як за низьких, так і за високих температур. Найвищу провідність має фаза $K_{0,03}Pb_{0,83}Sn_{1,14}F_{3,97}$ ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\sigma_{573} = 0,37$ См/см). Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у складному фториді β - $PbSnF_4$ сприяє утворенню фторидпровідних фаз, провідність яких вища за провідність вихідної фази лише в області високих температур. При 573 К найвищу електропровідність забезпечують катіони K^+ ($x=0,10$) та Sm^{3+} ($x=0,15$). За результатами оцінки електронної складової провідності методом Хебба – Вагнера перенос заряду у синтезованих фазах забезпечують аніони фтору.

Ключові слова: фторидпровідні фази, складні фториди плюмбуму, стануму, гетеро-валентне заміщення, провідність, числа переносу заряду.

ВСТУП. Важливим завданням сучасної науки і техніки є розроблення та створення нових матеріалів для альтернативних джерел акумулювання та перетворення енергії. На сьогодні одними з найкращих накопичувачів та енергогенеруючих систем, які отримали широке комерційне використання, є літій-іонні акумулятори. Проте висока вартість літію і його обмеже-

ні поклади у природі, а також необхідність використання не менш дефіцитних сполук кобальту або нікелю вимагають розроблення джерел енергії нового покоління. Одним із можливих шляхів вирішення цієї проблеми є створення джерел струму, в яких електрорушійна сила виникає за рахунок Red/Ox-процесів, що супроводжуються оборотним переносом аніонів фтору через

межу розділу фаз: електрод/електроліт, – так званих *фторид-йонних батарей* (ФІБ) [1–6].

За оцінками фахівців теоретична питома енергія таких джерел струму оцінюється величиною 5 кВт·год/дм³ [1–3], що значно перевищує аналогічний показник літій-йонних батарей (ЛІБ). Крім цього, джерела струму такого типу безпечні при експлуатації, для них не характерне самочинне займання та вибухання. Широкомасштабне комерційне використання фторид-йонних батарей гальмує відсутність належним чином розроблених електродних та електролітних матеріалів, які б забезпечували оборотний перенос йонів фтору через межу розділу фаз електрод/електроліт у широкому інтервалі потенціалів [3–5].

Серед низки сполук, придатних для створення електродних та електролітних матеріалів для таких джерел струму, значну увагу привертають фторидпровідні фази, утворені при заміщенні частини катіонів плюмбуму або стануму у складному фториді PbSnF_4 гетеровалентними замісниками [7–9]. Вже за кімнатної температури вони характеризуються високою уніполярною провідністю ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ См/см), яку забезпечують аніони фтору. За рахунок збільшення концентрації міжвузлових аніонів фтору або вакансій для їхнього руху гетеровалентні замісники дозволяють суттєво впливати на електропровідність утворених фторидпровідних фаз [1].

Станом на сьогодні досить ретельно досліджено вплив на провідність PbSnF_4 заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами тривалентних металів [10, 4]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 мол. % йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y}$,

La , Ce , Nd , Sm , Gd) у фторидпровідній фазі PbSnF_4 електропровідність утворених твердих розчинів $\text{Ln}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{SnF}_{4+x}$ значно вища порівняно з вихідним PbSnF_4 . Максимальну провідність мають тверді розчини, що містять у своєму складі $0,1 \leq x \leq 0,15$ трифторидів неодиму, самарію або ітрію [11]. Заміщення частини йонів плюмбуму йонами калію у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$ також сприяє підвищенню електропровідності. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності області має зразок складу $\text{K}_{0,10}\text{Pb}_{0,90}\text{SnF}_{3,90}$ ($\sigma_{373} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ См/см) [12]. Слід зазначити, що підвищити електропровідність $\beta\text{-PbSnF}_4$ можна не лише за рахунок введення замісників, а й шляхом відхилення від еквімолярного співвідношення компонентів ($\text{PbF}_2 : \text{SnF}_2 = 1 : 1$) Виявлено [13], що зразок складу $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ ізоструктурний $\beta\text{-PbSnF}_4$ (тетрагональна сингонія, пр. гр. $P42/n$) має електропровідність, яка суттєво відрізняється від провідності $\beta\text{-PbSnF}_4$. Якщо за температур, вищих за 550 К, провідність обох зразків за порядком величини приблизно однакова ($1,88$ – $2,41$) $\cdot 10^{-2}$ См/см, то за температур, нижчих за 373 К, провідність зразка складу $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ на порядок величини більша порівняно з $\beta\text{-PbSnF}_4$. При цьому енергія активації провідності у всьому температурному діапазоні нижча майже вдвічі і складає 0,23 та 0,10 еВ при 373 та 573 К відповідно.

Незважаючи на значний обсяг накопичено експериментальний матеріал щодо електропровідності фторидпровідних фаз, синтезованих на основі $\beta\text{-PbSnF}_4$. Інформація про вплив замісників різної валентності та розміру на провідність нестехіометричних фаз, утворених фторидами плюмбуму

та стану, є вкрай обмеженою. Відсутня порівняльна характеристика провідності фаз різного складу, що вкрай необхідно для розроблення електродних та електролітних матеріалів ФІБ.

Метою виконаних досліджень було виявлення впливу заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} на електропровідність фторидпровідної фази $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ залежно від вмісту замісника та температури, а також порівняння результатів аналогічного заміщення на провідність фаз, синтезованих на основі стехіометричної фази $\beta\text{-PbSnF}_4$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез полікристалічних зразків фторидпровідних фаз $\text{M}_x\text{Pb}_{(0,86-x)}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4\pm x}$, де $\text{M} = \text{K, Rb, Nd, Sm}$ виконували методом сплавлення індивідуальних фторидів вихідних елементів. Попередньо висушені вихідні фториди (MF_3 , PbF_2 і SnF_2 , «х. ч.») зважували у необхідних кількостях, ретельно перетирали в агатовій ступці та переміщували у платиновий тигель. Синтез проводили в інтервалі температур 773–823 К в атмосфері аргону протягом 20 хв. із наступним охолодженням зразка та ретельним перетиранням в агатовій ступці до отримання часток, що за розміром не перевищували 20 мкм. Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків проводили на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та оброблення дифрактограм використовували базу даних JCPD і комп'ютерні програми Match і UnitCell.

Електропровідність синтезованих фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедан-

су із застосуванням двоелектродної схеми за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-1} – 10^6 Гц (за амплітуди вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц із використанням двоелектродної схеми. Для досліджень використовували пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмопідводами до зразків слугували гладенькі поліровані платинові пластини. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298–773 К після термостатування в режимі охолодження. Для нівелювання вкляду пористості зразків таблетки виготовляли в одних і тих самих прес-формах із дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більше 20 мкм під тиском 15 МПа.

Питому провідність розраховували за рівнянням $\sigma = l/s \cdot R$, де l – товщина циліндричного зразка, s – площа контакту, R – активний опір.

Електронну складову провідності досліджували поляризаційним методом Хебба – Вагнера [14] в електрохімічній комірці (–) $\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{ТЕЛ} | \text{Pt}(+)$, де $\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2$ – оборотний відносно аніонів фтору електрод, Pt – блокуючий електрод. Катод виготовляли із суміші порошків нікелю, фторидів нікелю та кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1 відповідно. Фторид кальцію використовували для нівелювання електродної поляризації, нікелевий порошок виконував функцію електронно-провідного матеріалу. Термостатовану комірку поляризували джерелом постійного струму Б5–43, ступінчасто збільшуючи потенціал із кроком 0,1 В в інтервалі потенці-

алів $0,0 \div 2,5$ В. Струм, що протікає через комірку, вимірювали цифровим вольтметром «АВМ-4307».

Раніше було показано [13], що заміщення частини катіонів свинцю у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$ катіонами стануму зумовлює збільшення його провідності в інтервалі температур до 550 К. За більш високих температур провідність обох фаз сягає практично однакових значень $(2,20 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$ См/см (рис. 1). За температури 373 К провідність нестехіометричної фази $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ майже на порядок величини вища за провідність складного фториду $\beta\text{-PbSnF}_4$. На політермах провідності в координатах рівняння Арреніуса – Френкеля в інтервалі температур 417–455 К реєструється злом (так званий «Фарадеївський фазовий перехід»), притаманний переважній більшості фторидпровідних фаз флюо-

ритової та антифлюоритової структури. Оскільки аніони фтору в таких фазах займають структурно нееквівалентні позиції в координаційному оточенні катіонів стануму та свинцю, то вважають [15–16], що він зумовлений збільшенням концентрації міжвузлових аніонів фтору при зростанні температури. Саме ці аніони фтору забезпечують провідність зазначених фаз.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2) нестехіометрична фаза $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ утворює кристалічну ґратку тетрагональної сингонії (P4/nmm), ізоструктурну $\beta\text{-PbSnF}_4$ з такими параметрами: $a = 4,215(4)$ Å, $c = 11,513(2)$ Å, $V = 204,6$ Å³ (GOF = 1,95 – goodness of fit [17]). Оцінку параметрів комірки виконано за даними для стехіометричної фази $\beta\text{-PbSnF}_4$ (картка JCPDS № 85-2480): $a = 4,223(6)$ Å, $c = 11,429(1)$ Å, $V = 203,4$ Å³.

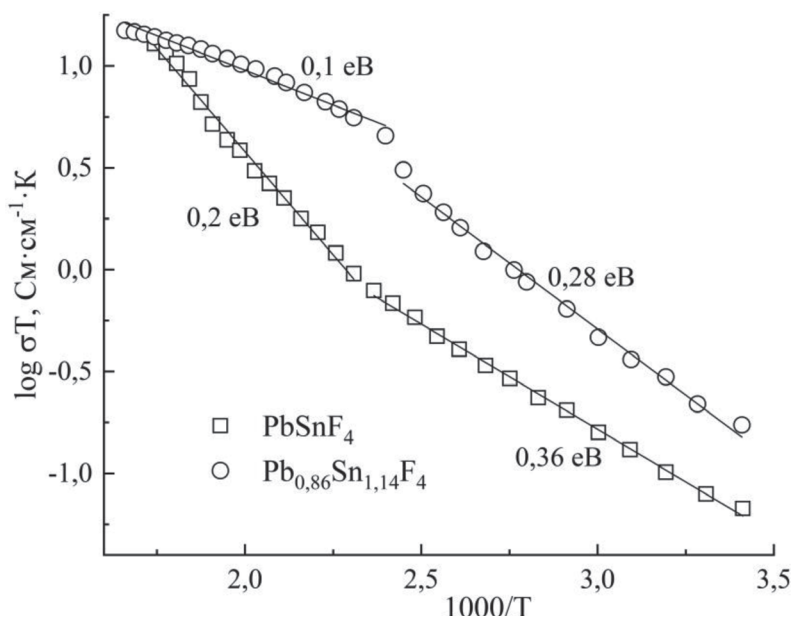


Рис. 1. Політерми провідності фаз $\beta\text{-PbSnF}_4$ та $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$

Fig. 1. Temperature dependencies of conductivity for the $\beta\text{-PbSnF}_4$ and $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ phases.

Із наведених даних видно, що заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами стануму зумовлює зміщення основних рефлексів рентгенівських дифрактограм фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ в сторону менших значень 2θ та збільшення їхніх відносних інтенсивностей порівняно з β - $PbSnF_4$. Це може свідчити

на користь того, що зазначена фаза має певні структурні відмінності, які можуть бути наслідком зміни координаційного оточення катіонів стануму та плюмбуму аніонами фтору, їхніх координаційних чисел, геометрії координаційних поліедрів, розмірів елементарної комірки тощо.

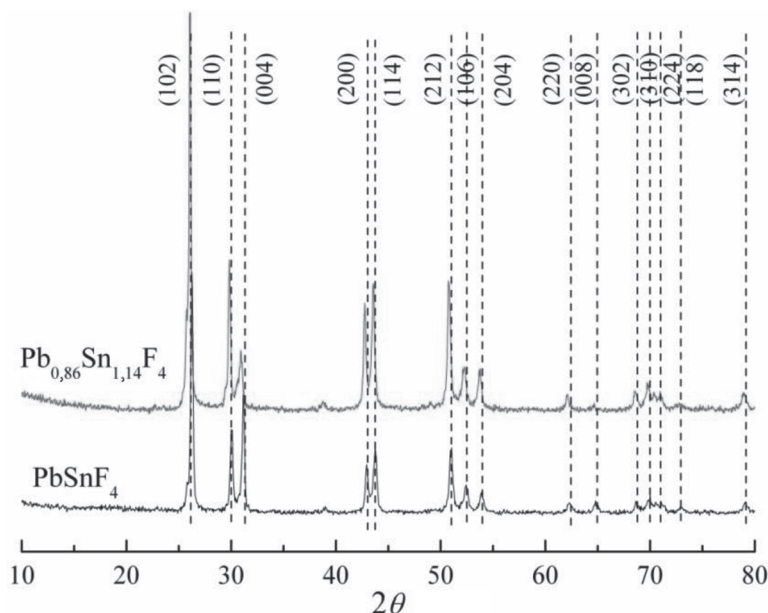


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми фторидпровідних фаз β - $PbSnF_4$ та $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of β - $PbSnF_4$ and $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ fluoride-conducting phases.

Незважаючи на те, що йонний радіус стануму ($0,93 \text{ \AA}$) значно менший (на 22,5%) за йонний радіус плюмбуму ($1,20 \text{ \AA}$), параметри елементарної комірки нестехіометричної фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ дещо більші порівняно з вихідною сполукою β - $PbSnF_4$. Це може свідчити про певне розупорядкування вихідної кристалічної ґратки. Відомо [18], що завдяки особливостям характеру зв'язку між елементами дифторид олова сприяє значному збільшенню провідності переважної більшості фторидпровідних фаз флюоритової структури, до яких його

впроваджено. У дифториді стануму довжина зв'язку $Sn-F$ ($2,06 \text{ \AA}$) значно менша за суму ($2,26 \text{ \AA}$) йонних радіусів фтору ($1,33 \text{ \AA}$) та стануму ($0,93 \text{ \AA}$). Це свідчить про ковалентний характер зв'язку між ними. Крім того, на зовнішній орбіталі йон Sn^{2+} має неподілену стереоактивну пару електронів ($5s^2$), яка зменшує координаційне число, а отже, і кількість йонів фтору, які координуються навколо нього, сприяє спотворенню координаційного поліедра. Ця обставина може бути причиною як збільшення об'єму елементарної комірки фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$.

так і її електропровідності. Електропровідність зростає за рахунок збільшення концентрації більш рухливих міжвузлових аніонів фтору. Слід зазначити, що стереоактивними є лише ті неподілені електронні пари електронів, які знаходяться на гібридизованих s-орбіталях [18]. Модельні уявлення про геометричні структури, які утворюються залежно від виду гібридизації s-орбіталі, наведено в праці [18].

Оскільки у фторидпровідних фазах флюоритової структури провідність забезпечують в основному високорухливі міжвузлові аніони фтору, впливати на неї повинні замісники, що сприяють утворенню додаткових дефектів Френкеля. Виконуючи замісники, які мають валентність, відмінну від валентності катіона плумбуму, можна впливати на концентрацію таких дефектів. Так, при заміні частини катіонів плумбуму у матриці вихідної фторидпровідної фази катіонами лужних металів M^+ слід очікувати збільшення вакансій аніонів фтору $MF(PbF_2) \rightarrow M^1_{Pb} + V'_F + F^x_F$, а при заміні катіонами тривалентних елементів M^{3+} $MF_3(PbF_2) \rightarrow M^3_{Pb} + F^3_i + 2F^x_F$, – надлишкових міжвузлових аніонів фтору. F^i_F і V'_F – позначення дефектів у символах Крегера – Вінка [19]. Деякі характеристики іонів, що входять до складу досліджених фторидпровідних фаз, наведено у таблиці 1.

ристовуючи замісники, які мають валентність, відмінну від валентності катіона плумбуму, можна впливати на концентрацію таких дефектів. Так, при заміні частини катіонів плумбуму у матриці вихідної фторидпровідної фази катіонами лужних металів M^+ слід очікувати збільшення вакансій аніонів фтору $MF(PbF_2) \rightarrow M^1_{Pb} + V'_F + F^x_F$, а при заміні катіонами тривалентних елементів M^{3+} $MF_3(PbF_2) \rightarrow M^3_{Pb} + F^3_i + 2F^x_F$, – надлишкових міжвузлових аніонів фтору. F^i_F і V'_F – позначення дефектів у символах Крегера – Вінка [19]. Деякі характеристики іонів, що входять до складу досліджених фторидпровідних фаз, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики іонів фторидпровідних фаз $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ та $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$

Table 1.

Characteristics of ions of $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ and $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ fluoride-conducting phases.

Іон	Радіус іона, Å [20]	Електронегативність елемента за Л. Полінгом [21]	Поляризуєча сила, z/r^2	Електронна конфігурація	Різниця радіусів відносно Pb^{2+}	
					Δ , Å	%
Pb^{2+}	1,19	1,80	1,4123	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	0	0
Sn^{2+}	0,93	1,96	2,3124	$[Kr]4d^{10}5s^2$	-0,26*	-21,8
K^+	1,38	0,82	0,5251	$[Ar]$	0,19	15,7
Rb^+	1,52	0,82	0,4328	$[Kr]$	0,33	27,8
Nd^{3+}	0,983	1,14	3,1047	$[Xe]4f^3$	-0,21	-17,4
Sm^{3+}	0,958	1,17	3,2688	$[Xe]6s^24f^3$	-0,23	19,4
F^-	1,33	3,98	0,5653	$[He] 2s^22p^6$	0,14	11,8

* – знак «-» вказує на те, що йон має розміри менші, ніж Pb^{2+}

Електронегативність характеризує ступінь йонності/ковалентності зв'язку $M-F$. Що більша різниця електронегативностей, то вищий ступінь йонності зв'язку, і навпаки, що менша ця різниця, то більша частка ковалентного зв'язку. У цьому випадку найбільшу частку йонності має зв'язок між

лужним металом та фтором, найменшу – зв'язок $Sn-F$. Поляризуєча сила іона характеризує сили електростатичної взаємодії іонів із зарядами різного знаку. Що більша різниця, то більшою мірою аніони координовані навколо катіонів металів. Дані, наведені у таблиці 1, свідчать, що олово та

свинець мають схожі електронні конфігурації. Обидва елементи на зовнішній оболонці мають неспарену пару s-електронів, однак інформацію про те, що електронна пара $6s^2$ проявляє стереоактивність, не виявлено. Вочевидь це зумовлено тим, що плюмбум, на відміну від стануму, не утворює гібридизовану $6s$ -орбіталь.

Із наведених даних (таблиця 1) видно, що за деякими характеристиками (різниця електронегативностей та йонних радіусів) катіони K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} не відповідають правилам Юм-Розері, дотримання яких необхідне для утворення твердих розчинів заміщення на основі $\beta\text{-PbSnF}_4$. Однак беручи до уваги, що в цьому випадку предметом

досліджень є не тверді розчини заміщення, утворені різними металами, а тверді розчини, утворені йонними сполуками, а також зважаючи на результати рентгенофазового аналізу (рис. 3 та 4), можна стверджувати, що при заміщенні частини катіонів свинцю зазначеними катіонами металів утворюються фази $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,15$); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,20$); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,17$); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,15$); $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,10$); $Rb_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,10$); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,15$); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,15$), які можна інтерпретувати як тверді розчини заміщення.

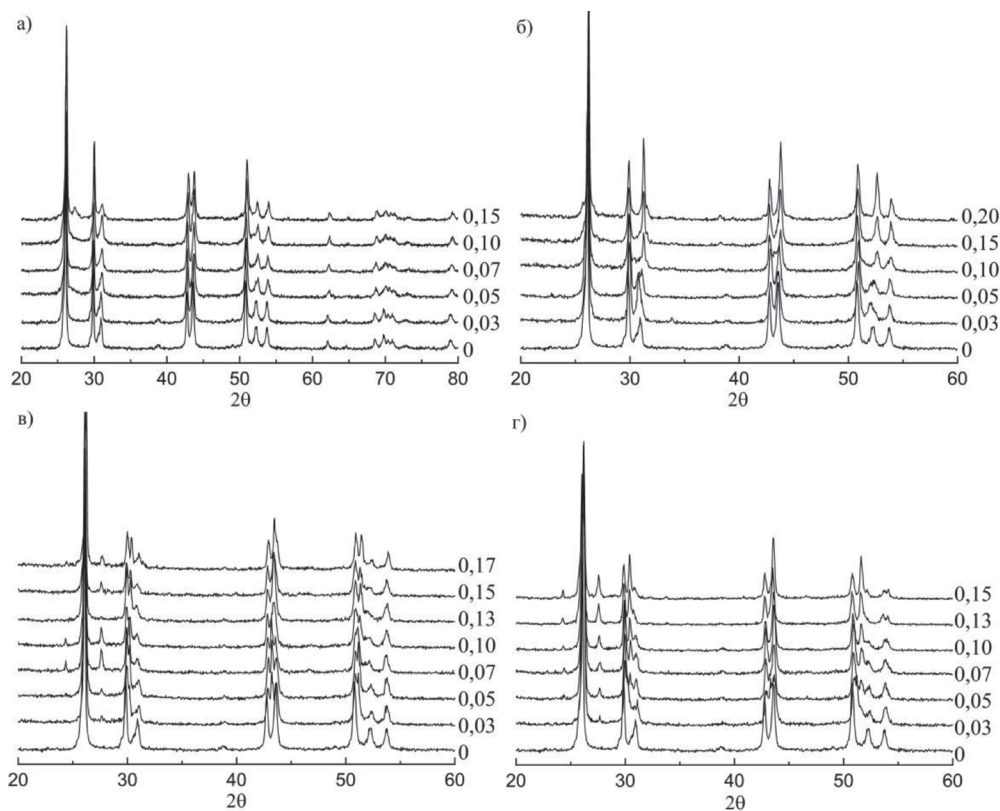


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (а); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (б); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (г)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples of $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (a); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (б); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (г) fluoride-conducting phases.

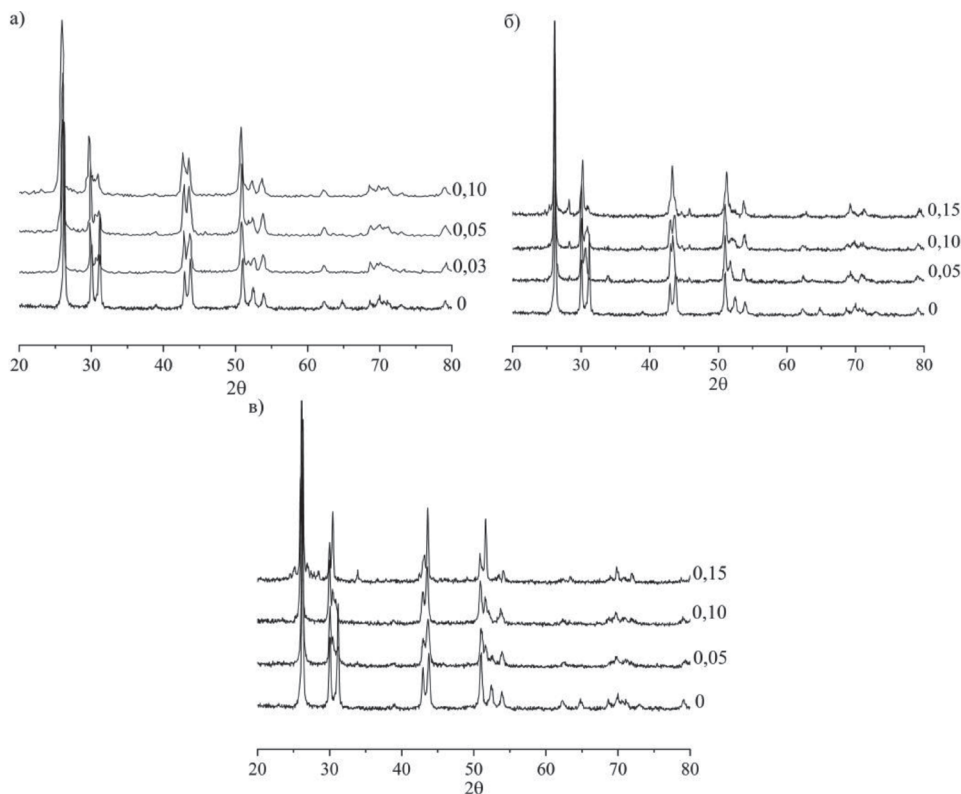


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми зразків фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (а); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (б); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples of $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (а); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (б); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в) fluoride-conducting phases.

Кристалічна ґратка синтезованих фаз відповідає тетрагональній сингонії ($P4/nmm$), ізоструктурна β - $PbSnF_4$. За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 3, 4) виконано оцінку параметрів кристалічних ґраток синтезованих фаз (рис. 5, 6).

Розраховані параметри відповідають правилам Вегарда і Ретґерса, похибка розрахунку не перевищує 2%. Штриховими лініями на рис. 5 та 6 відмічено параметри вихідних фаз $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ та β - $PbSnF_4$.

Залежність провідності синтезованих фаз від вмісту замісника представлено ізотермами провідності за температур 373 К та

573 К (рис. 7). Аналіз отриманих результатів свідчить про відсутність певної залежності між кількісним складом, параметрами комірок та провідністю синтезованих фаз. Так, наприклад, якщо при заміщенні частини катіонів плюмбуму катіонами калію параметр «а» практично не залежить від вмісту замісника, то параметр «с» має дещо вищі значення порівняно з вихідною фазою за незначного ($x=0,03$) та граничного вмісту замісника ($x=0,15$ м. ч.). Аналогічно змінюється і об'єм комірки та ізотерма провідності при 373 К (рис. 6, а), при 573 К залежність провідності від вмісту замісника

має зовсім інший характер. Провідність цієї фази зростає за параболічним законом. При заміщенні катіоном рубідію (катіоном більшого розміру), як і слід було очікувати, параметр «с» та об'єм комірки зростають зі

збільшенням вмісту замісника, однак провідність при цьому при 373 К зменшується (рис. 7, б), а на ізотермі провідності при 573 К (рис. 7, в) реєструється максимум ($x=0,05$ м. ч.).

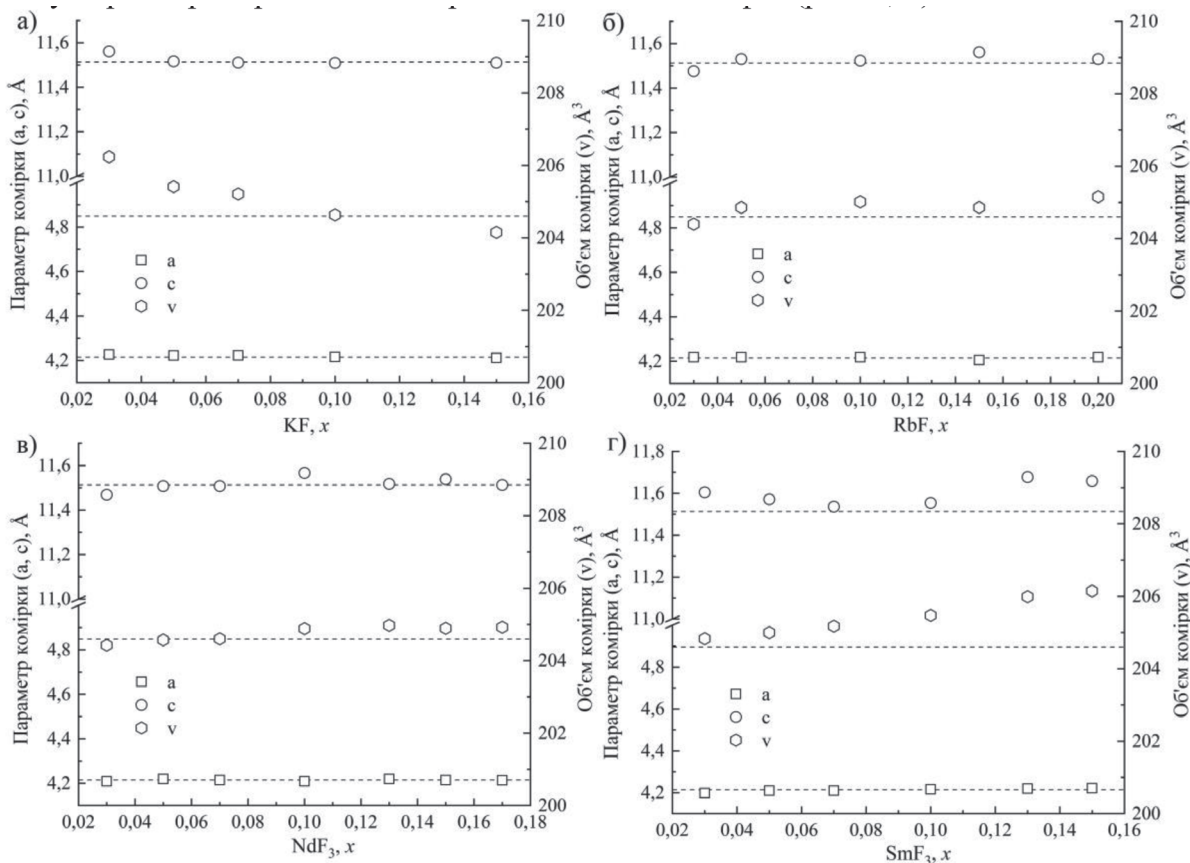


Рис. 5. Параметри кристалічних ґраток фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (а); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (б); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (г). Штрихові лінії відповідають параметрам вихідної фази $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$.

Fig. 5. Crystal lattice parameters of $K_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (а); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (б); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (г) fluoride-conducting phases. Dashed lines correspond to the parameters of the initial $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ phase.

Екстремальне значення провідності зареєстровано при 373 К на ізотермі провідності фторидпровідної фази $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ при $x=0,10$, тоді як на залежностях параметрів кристалічної ґратки від вмісту за-

місника жодних екстремумів не зареєстровано. При 573 К електропровідність фази $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ незначним чином зменшується зі збільшенням вмісту замісника (рис. 7, г).

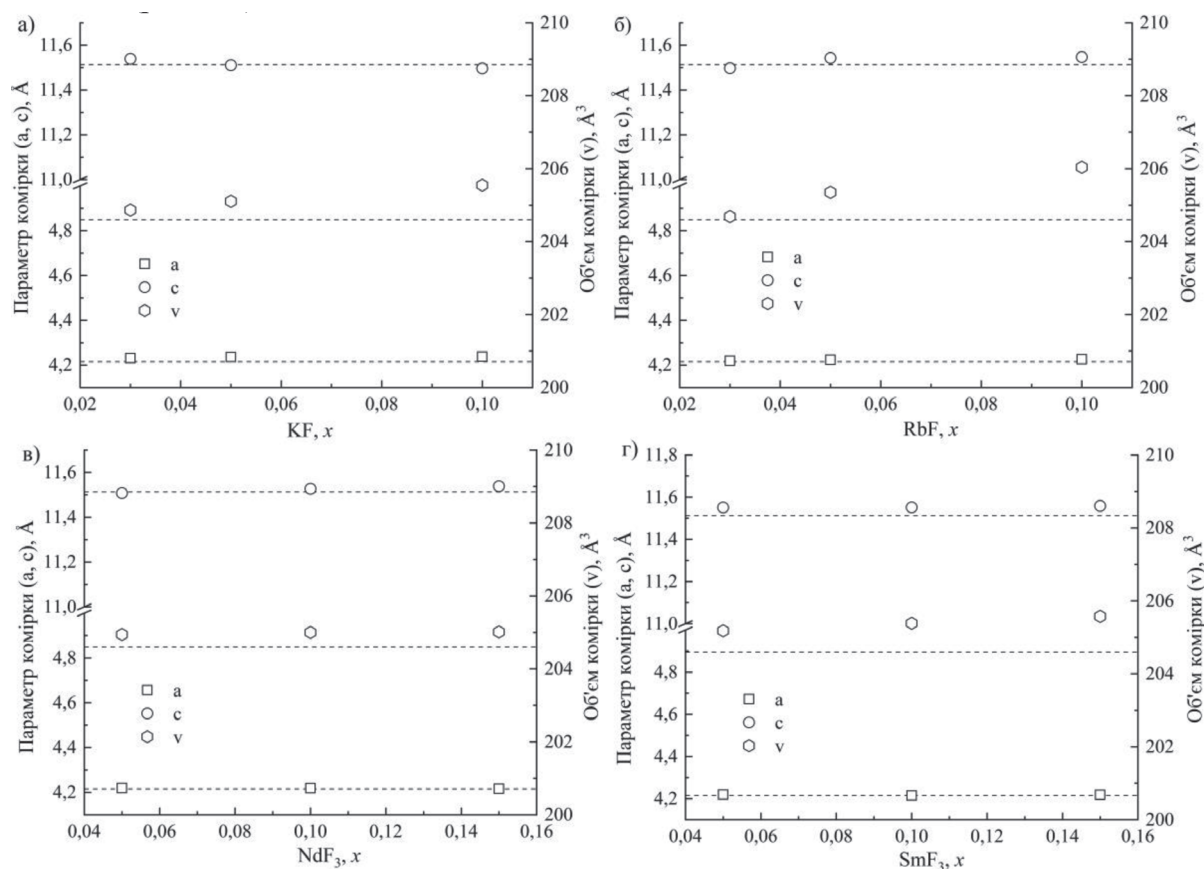


Рис. 6. Параметри кристалічних ґраток фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (а); $Rb_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (б); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (г).

Штрихові лінії відповідають параметрам вихідної фази β -PbSnF₄.

Fig. 6. Crystal lattice parameters of $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (a); $Rb_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (б); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (г) fluoride-conducting phases.

Dashed lines correspond to the parameters of the initial β -PbSnF₄ phase.

Незважаючи на те, що за характеристиками (таблиця 1) катіони неодиму та самарію дуже подібні, вплив їх на провідність синтезованих зразків розчинів заміщення різних. На ізотермах провідності фаз $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ відсутні жодні екстремуми.

Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} сприяє збільшенню електропровідності вихідної фази β -PbSnF₄ лише в області високих температур. При 573 К найкращими замісниками є

катіони K^+ ($x=0,10$) та Sm^{3+} ($x=0,15$) (рис. 7, б, г). Електропровідність фаз $K_{0,1}Pb_{0,9}SnF_{3,9}$ та $Sm_{0,15}Pb_{0,85}SnF_{4,15}$ складає $7,95 \cdot 10^{-2}$ та $7,97 \cdot 10^{-2}$ См/см відповідно. При 373 К збільшенню електропровідності сприяють лише катіони Nd^{3+} ($0,06 \leq x \leq 0,14$) та Rb^+ ($0,03 \leq x \leq 0,06$). Найвищу провідність ($4,8 \cdot 10^{-3}$ См/см) має фаза складу $Nd_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{4,10}$ (рис. 7, б). Катіони K^+ та Sm^{3+} утворюють фази, провідність яких менша порівняно з вихідною фазою β -PbSnF₄.

На відміну від стехіометричної фази β - $PbSnF_4$ заміщення частини катіонів плумбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} сприяє збільшенню електропровідності вихідної фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ як за низьких, так і за високих температур (рис. 7, а, в). Однозначну залежність між кількісним, якісним складом, параметрами кристалічних ґраток та провідністю фторидпро-

відних фаз не виявлено. Фази, утворені частковим заміщенням катіонів плумбуму зазначеними замісниками, мають такі значення: $K_{0,03}Pb_{0,83}Sn_{1,14}F_{3,97}$ ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\sigma_{573} = 0,37$ См/см), $Rb_{0,2}Pb_{0,66}Sn_{1,14}F_{3,80}$ ($\sigma_{373} = 7,72 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,34$ См/см), $Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$ ($\sigma_{373} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,33$ См/см) та $Pb_{0,76}Sm_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$ ($\sigma_{373} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,12$ См/см).

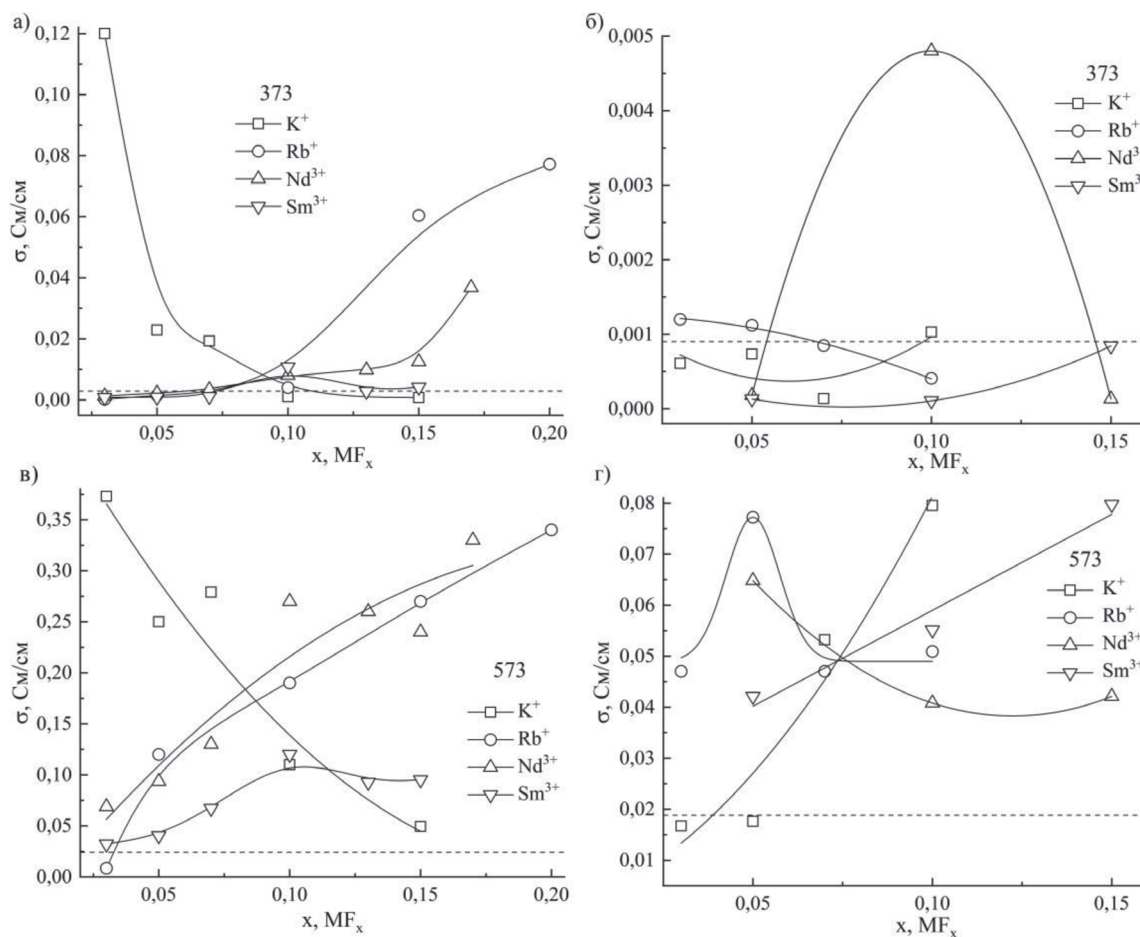


Рис. 7. Ізотерми електропровідності фторидпровідних фаз, утворених на основі твердого розчину $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ (а, в) та β - $PbSnF_4$ (б, г), при 373 К (а, б) і 573 К (в, г).

Штрихові лінії відповідають провідності вихідних фаз.

Fig. 7. Conductivity dependences of fluoride-conducting phases formed on the basis of solid solution of $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ (a, в) and β - $PbSnF_4$ (б, г), at 373 K (a, б) and 573 K (в, г).

The dashed lines correspond to the conductivity of the original phases.

Оскільки до складу синтезованих фторидпровідних фаз входять катіони рідкісноземельних елементів, зокрема самарію, який може змінювати ступінь окиснення, а катіон Sn^{2+} має стереоактивну пару електронів і є сильним відновником методом Хебба – Вагнера [17], було виконано оцінку електронної складової провідності синте-

зованих фаз. Аналіз та узагальнення отриманих результатів показав (таблиця 2), що внесок електронної провідності незначний, числа переносу заряду за аніонами фтору близькі до теоретичних значень. Це дає підстави вважати, що електропровідність синтезованих фаз забезпечують аніони фтору.

Таблиця 2

Числа переносу для зразків синтезованих фаз $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$ та $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

Table 2.

Transfer numbers of samples of $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$ and $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Nd}, \text{Sm}$) synthesized phases.

Фаза	x	t_F
$\text{K}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$	0,03–0,15	0,99±0,01
$\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$	0,03–0,20	0,99±0,01
$\text{Nd}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$	0,03–0,17	0,99±0,01
$\text{Sm}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$	0,03–0,15	0,99±0,01
$\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$	0,03–0,10	0,99±0,01
$\text{Rb}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$	0,03–0,10	0,99±0,01
$\text{Nd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$	0,05–0,15	0,98±0,01
$\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$	0,05–0,15	0,98±0,01

ВИСНОВКИ. Серед низки відомих на сьогодні фторидпровідних фаз нестехіометрична фаза $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ має одну з найвищих провідностей, яка при 373 К складає $2,9 \cdot 10^{-3}$ См/см і майже на порядок величини вища за провідність $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у нестехіометричній фазі $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ сприяє збільшенню електропровідності як за низьких, так і за високих температур. Утворені фторидпровідні фази мають такі значення провідності: $\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$ ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\sigma_{573} = 0,37$ См/см), $\text{Rb}_{0,2}\text{Pb}_{0,66}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,80}$

($\sigma_{373} = 7,72 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,34$ См/см), $\text{Pb}_{0,69}\text{Nd}_{0,17}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,17}$ ($\sigma_{373} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,33$ См/см) та $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$ ($\sigma_{373} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,12$ См/см).

Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$ сприяє утворенню фторидпровідних фаз, провідність яких вища за провідність вихідної фази лише в області високих температур. При 573 К найвищу електропровідність забезпечують катіони K^+ ($x = 0,10$) та Sm^{3+} ($x = 0,15$). Електропровідність фаз $\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,9}\text{SnF}_{3,9}$ та $\text{Sm}_{0,15}\text{Pb}_{0,85}\text{SnF}_{4,15}$ складає $7,95 \cdot 10^{-2}$ та $7,97 \cdot 10^{-2}$ См/см відповідно.

При 373 К збільшенню електропровідності сприяють лише катіони Nd^{3+} ($0,06 \leq x \leq 0,14$) та Rb^+ ($0,03 \leq x \leq 0,06$). Найвищу провідність ($4,8 \cdot 10^{-3}$ См/см) має фаза складу $Nd_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{4,10}$. Катіони K^+ та Sm^{3+} утворюють фази, провідність яких менша порівняно з вихідною фазою.

За результатами оцінки електронної складової провідності методом Хебба – Вагнера провідність синтезованих фаз забезпечують аніони фтору.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми 326-Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидійонних батарей, паливних комірок та генераторів водню», номер державної реєстрації: 0123U100606.

INFLUENCE OF HETEROVALENT SUBSTITUTION ON THE CONDUCTIVITY OF $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ AND $M_{0.86-x}Pb_{0.14}Sn_{1.14}F_{4\pm x}$ ($M=K, Rb, Nd, Sm$) FLUORIDE-CONDUCTING PHASES.

Anton A. Nahorny*, Anatoli O. Omelchuk

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Ave., 03142 Kyiv, Ukraine

**e-mail: nahorny.anton@gmail.com*

In this article was evaluated effect of partial substitution of lead cations with K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} cations on the conductivity of the synthesized fluoride-conducting phases $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ and $M_{0.86-x}Pb_{0.14}Sn_{1.14}F_{4\pm x}$. The non-stoichiometric phase $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ is characterized by high

conductivity, which at 373 K is $2.9 \cdot 10^{-3}$ S/cm and is almost an order of magnitude higher than the conductivity of β - $PbSnF_4$. In contrast to the stoichiometric β - $PbSnF_4$ phase, the substitution of some lead cations with K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} cations increases the electrical conductivity of said $Pb_{0.86-x}Sn_{1.14}F_4$ phase at both low and high temperatures. The phases formed by the partial substitution of lead cations by the said substituents with the highest conductivity values are as follows: $K_{0.03}Pb_{0.83}Sn_{1.14}F_{3.97}$ ($\sigma_{373} = 0.12$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.37$ S/cm), $Rb_{0.2}Pb_{0.66}Sn_{1.14}F_{3.80}$ ($\sigma_{373} = 7.72 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.34$ S/cm), $Pb_{0.69}Nd_{0.17}Sn_{1.14}F_{4.17}$ ($\sigma_{373} = 3.7 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.33$ S/cm) and $Pb_{0.76}Sm_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ ($\sigma_{373} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.12$ S/cm). On the other hand substitution of some lead cations with K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} cations increases the conductivity of the initial β - $PbSnF_4$ phase only in the high temperature region. At 573 K, the best substituents are K^+ ($x = 0.10$) and Sm^{3+} ($x = 0.15$) cations. The conductivity values of the $K_{0.1}Pb_{0.9}SnF_{3.9}$ and $Sm_{0.15}Pb_{0.85}SnF_{4.15}$ phases are $7.95 \cdot 10^{-2}$ and $7.97 \cdot 10^{-2}$ S/cm, respectively. At 373 K, only the Nd^{3+} ($0.06 \leq x \leq 0.14$) and Rb^+ ($0.03 \leq x \leq 0.06$) cations contribute to the increase in electrical conductivity. The highest conductivity ($4.8 \cdot 10^{-3}$ S/cm) is observed in the phase of $Nd_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{4.10}$ composition. K^+ and Sm^{3+} cations form phases with lower conductivity compared to the original β - $PbSnF_4$ phase. Charge transfer in the synthesized phases according to the results of the evaluation of the electronic component of the conductivity by the Hebb – Wagner method is provided by fluoride anions.

Keywords: fluoride-conducting phases, complex lead fluorides, complex tin fluorides, heterovalent substitution, conductivity, charge transfer.

ЛІТЕРАТУРА

- Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D. J. S., Gross A., Wiel M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J. Fluor. Chem.* 2016. **182**. P. 76–90.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
- Xiao A., Galatolo G., Pasta M. The case for fluoride-ion batteries. *Joule*, 2021. **5**. P. 2823–2844.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
- Nowroozi M. A., Mohammad I., Molaiyan P., Wissel K., Reddy A. M., Clemens O. Fluoride ion batteries – past, present, and future. *J. Mater. Chem.* 2021. **9**. P. 5980–6012.
<https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>
- Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries. *Solid State Ionics*. 2015. **272**. P. 39–44.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.12.010>
- Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichtner M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. **117**. P. 4943–4950.
<https://doi.org/10.1021/jp3117825>
- Hull S. Superionics: crystal structures and conduction. *Rep. Prog. Phys.* 2004. **67**. P. 1233–1314.
<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/67/7/R05>
- Patro L. N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013. **239**. P. 41–49.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.009>
- Tingting L., Na P., Xikun Z., Runtian Z., Maoting X., Jundong Z., Haoxiang Y., Liyuan Z., Jie S. Insight into anion storage batteries: Materials, properties and challenges. *Energy Storage Materials*. 2021. **42**. P. 42–67.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.011>
- Mohammad I., Chable J., Witter R., Fichtner M., Reddy M. A. Synthesis of Fast Fluoride-Ion-Conductive Fluorite-Type $\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$): A Potential Solid Electrolyte for Fluoride-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**(20). P. 17249–17256.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b04108>
- Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. *Elsevier*. 2015. 439. (ISBN 978-0-12-800679-5).
- Pogorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskiy V.V. Conductivity of aliovalent substitution solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd}$) with $\beta\text{-PbSnF}_4$ structure. *Solid State Ionics*. 2019. **338**. P. 80–86.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.001>
- Погоренко Ю. В., Нагорний А. А., Пшенічний Р. М., Омелчук А. О. Синтез та електропровідність твердих розчинів $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb}$). *Питання хімії та хімічної технології*, 2019. **5**. P.112–117.
<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-112-117>
- Pogorenko Y., Omelchuk A., Pshenichny R., Nagorny A. Synthesis and electrical conductivity of solid solutions of the system $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. **85**(5). P. 60–68.
<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5.2019.60-68>
- Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956. **60**(1). P. 4–7.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19560600104>
- Almond D.P., Weswt A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9–10**. P. 277–282.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90247-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90247-3)
- Yoshikado Sh., Ito Yo, Réau J.M. Fluoride ion conduction in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solution system. *Solid State Ionics*. 2002. **154–155**. P. 503–509.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00489-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00489-7)

17. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* 2014. **229**. P. 345–352.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
18. Dénès G., Muntasar A., Madamba M.C., Zhu Zh. The unique case of tin(II) fluoride containing unexpected substitutional solid solutions: local structure versus global structure. *WIT Transactions on Engineering Sciences*. 2017. **116**. P. 223–234.
<https://doi.org/10.2495/MC170231>
19. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*. 1956. **3**. P. 307–435.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
20. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A 32**. P.751–767.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. CRS Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. Ed. D.R. Lide. *Taylor & Francis: CRS Press*. 2007. P. 9–77.
1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D. J. S., Gross A., Wiel M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J. Fluor. Chem.* 2016. **182**: 76–90.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
2. Xiao A., Galatolo G., Pasta M. The case for fluoride-ion batteries. *Joule*, 2021. **5**: 2823–2844.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
3. Nowroozi M. A., Mohammad I., Molaiyan P., Wissel K., Reddy A. M., Clemens O. Fluoride ion batteries – past, present, and future. *J. Mater. Chem.* 2021. **9**: 5980–6012.
<https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>
4. Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries. *Solid State Ionics*. 2015. **272**: 39–44.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.12.010>
5. Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. **117**: 4943–4950.
<https://doi.org/10.1021/jp3117825>
6. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction. *Rep. Prog. Phys.* 2004. **67**: 1233–1314.
<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/67/7/R05>
7. Patro L. N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013. **239**: 41–49.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.009>
8. Tingting L., Na P., Xikun Z., Runtian Z., Maoting X., Jundong Z., Haoxiang Y., Liyuan Z., Jie S. Insight into anion storage batteries: Materials, properties and challenges. *Energy Storage Materials*. 2021. **42**: 42–67.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.011>
9. Mohammad I., Chable J., Witter R., Fichtner M., Reddy M. A. Synthesis of Fast Fluoride-Ion-Conductive Fluorite-Type $\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$): A Potential Solid Electrolyte for Fluoride-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**(20): 17249–17256.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b04108>
10. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. *Elsevier*. 2015. 439. (ISBN: 978-0-12-800679-5).
11. Pogorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskiy V.V. Conductivity of aliovalent substitution solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd}$) with $\beta\text{-PbSnF}_4$ structure. *Solid State Ionics*. 2019. **338**: 80–86.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.001>
12. Pohorenko Yu.V., Nahorny A.A., Pshenichnyi R.M., Omelchuk A.O. Synthesis and conductivity of solid solutions $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Li,}$

- Na, K, Rb). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019. **5**: 112–117. (in Ukrainian). <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-112-117>
13. Pogorenko Y., Omelchuk A., Pshenichny R., Nagornyi A. Synthesis and electrical conductivity of solid solutions of the system $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. **85**(5): 60–68. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5.2019.60-68>
14. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956. **60**(1): 4–7. (in German). <https://doi.org/10.1002/bbpc.19560600104>
15. Almond D.P., Weswt A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9–10**: 277–282. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90247-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90247-3)
16. Yoshikado Sh., Ito Yo, Réau J.M. Fluoride ion conduction in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solution system. *Solid State Ionics*. 2002. **154–155**: 503–509. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00489-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00489-7)
17. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* 2014. **229**: 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
18. Dénès G., Muntasar A., Madamba M.C., Zhu Zh. The unique case of tin(II) fluoride containing unexpected substitutional solid solutions: local structure versus global structure. *WIT Transactions on Engineering Sciences*. 2017. **116**: 223–234. <https://doi.org/10.2495/MC170231>
19. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*. 1956. **3**: 307–435. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
20. Shannon R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A 32**: 751–767. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. CRS Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. Ed. D.R. Lide. *Taylor & Francis: CRS Press*. 2007. 9–77.

Стаття надійшла 04.02.2025.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА Ta_2Si , ОТРИМАНОГО З ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

С. В. Дев'яткін^{1*}, С. В. Кулешов², Ф. Менз¹, П. Ян¹

¹Харбінський технологічний інститут,
92 Сіда, Нанганг Хейлунцзян, Харбін, 150001, Китай;

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: yangpeixia@hit.edu.cn
devyatkin@qq.com

У роботі досліджено можливість електрохімічного синтезу силіцидів танталу, зокрема Ta_2Si , з використанням хлоридно-фторидних розплавів як електролітичного середовища. На основі термодинамічних розрахунків та вольтамперних досліджень було доведено одностадійність процесу електрохімічного відновлення іонів танталу та кремнію до Ta_2Si . Показано, що співвідношення об'ємних концентрацій танталу та кремнію у розплаві не визначає стехіометрію продуктів катодного відновлення. Електролізом на Ni-катоді отримано порошки та покриття Ta_2Si з різною морфологією. Проведено аналіз отриманих продуктів за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), що підтвердило їхній хімічний склад та морфологію.

Ключові слова: силіциди танталу, електрохімічний синтез, галогенідні сольові розплави.

ВСТУП. Металоподібні тугоплавкі сполуки, такі як силіциди, відіграють важливу роль у сучасних матеріалознавчих дослідженнях. Вони є аналогами карбідів, проте мають унікальні властивості, зумовлені відмінностями в електронній структурі кремнію та вуглецю [1]. Ключовою відмінністю є вище головне квантове число валентних електронів кремнію порівняно з вуглецем [2, 3]. Це призводить до послаблення sp^3 -гібридизації та іонних зв'язків у силіцидах. Як наслідок, силіциди демонс-

тують меншу хімічну міцність та нижчий рівень тугоплавких властивостей порівняно з карбідами. Однак це послаблення sp^3 -конфігурації також має позитивний вплив на напівпровідникові властивості силіцидів. Зменшення ковалентності зв'язків Si-Si сприяє збільшенню рухливості електронів та дірок, що робить силіциди перспективними матеріалами для електронних пристроїв. Крім цього, силіциди можуть утворювати різноманітні кристалічні структури, що дозволяє варіювати їхні

властивості в широкому діапазоні. Це робить їх привабливими для застосування в різних галузях, включно з мікроелектронікою, високотемпературними матеріалами та каталізом. Серед різноманітних силіцидних сполук особливу увагу привертають силіциди танталу, що демонструють унікальний комплекс властивостей, які роблять їх перспективними для застосування в екстремальних умовах.

Тантал утворює низку тугоплавких сполук із кремнієм: Ta_3Si , Ta_2Si , Ta_5Si_3 та $TaSi_2$. Ці сполуки вирізняються не лише високими температурами плавлення, а й винятковою хімічною стійкістю за екстремальних температур. Завдяки цій властивості силіциди танталу знаходять широке застосування в хімічній промисловості як надійні захисні матеріали, що здатні витримувати агресивні середовища. Окрім цього, їхні напівпровідникові властивості та висока термічна стабільність роблять їх перспективними для заміни традиційного кремнію в мікроелектроніці, відкриваючи нові можливості для створення більш ефективних та надійних електронних пристроїв.

На сьогодні існує широкий спектр методів синтезу силіцидів танталу [4–9], а саме: прямий синтез з елементів, гаряче пресування, хімічне осадження з парової фази (CVD), плазово-іскрове спікання (SPS), магнетронне розпилення та електрохімічний синтез. Вибір оптимального методу синтезу визначають за необхідними характеристиками кінцевого продукту, такими як фазовий склад, мікроструктура, щільність та чистота. Однак, незважаючи на переваги кожного з цих методів, вони мають низку обмежень, у тому числі необхідність використання високих температур, спеціа-

лізованого обладнання, складність процесів синтезу, відносно низьку швидкість осадження для деяких методів та можливість утворення небажаних фаз.

Метод електрохімічного синтезу в розплавах солей [8–10], зокрема для отримання силіцидів танталу, демонструє значні переваги порівняно з традиційними методами синтезу. Цей метод забезпечує зниження температурного режиму: синтез проходить за значно нижчих температур (близько 700 °C) порівняно з прямим синтезом, який вимагає температур понад 1200 °C. Це зменшує енерговитрати та ризик небажаних фазових перетворень. Завдяки нижчим температурам і можливості використання доступних розплавлених солей, електрохімічний синтез є більш економічно вигідним. Зниження енергоспоживання та використання менш дорогих реагентів сприяють зменшенню собівартості кінцевого продукту. Метод дозволяє отримувати як порошки силіцидів танталу з контрольованим розміром частинок, так і тонкі або товсті покриття на різних підкладках. Це відкриває широкі можливості для застосування матеріалів у різних галузях. Можливість точного контролю електрохімічних параметрів, таких як потенціал і струм, дозволяє регулювати склад і мікроструктуру одержуваних силіцидів танталу. Це особливо важливо для отримання матеріалів із заданими властивостями. Електрохімічний синтез у розплавах дозволяє отримувати нанорозмірні порошки силіцидів танталу з високою дисперсністю. Такі матеріали мають покращені фізико-хімічні властивості, що робить їх перспективними для застосування в нанотехнологіях. Ці переваги роблять електрохімічний синтез у

розплавах перспективним методом для отримання силіцидів танталу з покращеними характеристиками.

На сьогодні електрохімічний синтез силіцидів перехідних металів є недостатньо вивченим. Наприклад, у роботі [10] описано електрохімічний метод для одержання покриття силіцидів танталу у фторидних розплавах. Було показано, що склад отриманого силіциду танталу змінювався від Ta_2Si до Ta_3Si і не залежав від складу розплаву. Але механізм процесу не було визначено.

Метою цього дослідження було вивчення процесу електрохімічного синтезу силіцидів танталу з хлоридно-фторидних розплавів та визначення складу продуктів електролізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електрохімічні експерименти проводили в герметичній, заповненій аргонном кварцовій комірці за температури 700 °С. Усі солі використовували кваліфікації «Х.Ч.». Вольтамперні дослідження здійснювали в скловуглецевому тиглі, який виконував роль допоміжного електро-

да. Робочим електродом слугував стрижень зі скловуглецю з площею поверхні 0,4–0,6 см². Скловуглець також використовували як квазіелектрод порівняння. Вольтамперні характеристики було отримано за допомогою потенціостату Elektroflex EF453 (виробництва Угорщини). У процесі електролізу нікелеві пластини використовували як катоди, а скловуглецевий тигель – як анод і контейнер для розплаву. Отриманий катодний продукт було проаналізовано з використанням методів електронної мікроскопії (JEM-2100F SE, JEOL, Японія) та рентгенофазового аналізу («ДРОН-3м»).

Для проведення термодинамічних розрахунків, спрямованих на визначення потенціалів відновлення, було використано дані з бази термодинамічних властивостей, що містяться в програмному комплексі HSC Chemistry 6.00. Розрахунки проводили в діапазоні температур від 500 до 1000 °С із кроком у 100 °С. Результати розрахунків наведено в таблиці 1, і на основі цих даних побудовано графіки залежності потенціалів відновлення оксидів танталу та кремнію від температури (рис. 1).

Таблиця 1

Результати розрахунків термодинамічних характеристик за температури 500–1000 °С

Table 1.

Results of calculations of thermodynamic characteristics at temperatures of 500–1000 °C.

№	Реакція	E^0, B					
		500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
1	$2Ta_2O_5 = 4Ta + 5O_2(r)$	-1,76	-1,72	-1,68	-1,63	-1,59	-1,55
2	$SiO_2 = Si + O_2(r)$	-2,00	-1,95	-1,90	-1,86	-1,81	-1,77
3	$2Ta_2O_5 + 2SiO_2 = 2Ta_2Si + 7O_2(r)$	-1,73	-1,69	-1,65	-1,60	-1,56	-1,51
4	$2Ta_2O_5 + 8SiO_2 = 4TaSi_2 + 13O_2(r)$	-1,81	-1,77	-1,72	-1,68	-1,64	-1,59
5	$10Ta_2O_5 + 12SiO_2 = 4Ta_5Si_3 + 37O_2(r)$	-1,74	-1,70	-1,65	-1,61	-1,56	-1,52

Із термодинамічних розрахунків, наведених у Табл. 1, можна зробити висновок, що найбільш електропозитивним є процес електрохімічного синтезу Ta_2Si та Ta_5Si_3 (реакції 3 та 5 табл. 1).

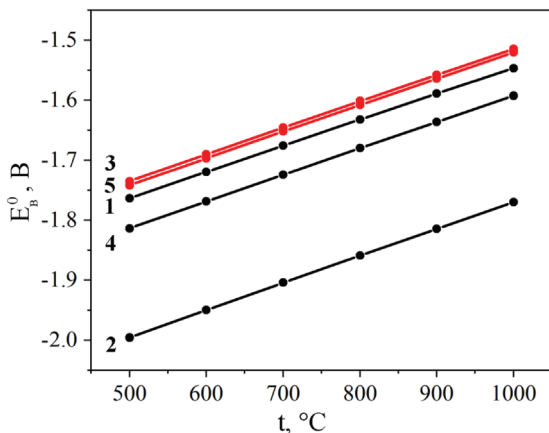
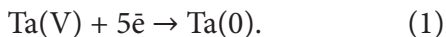


Рис. 1. Залежності потенціалів відновлення оксидів танталу та кремнію від температури (графіки 1–4 згідно даних табл. 1)

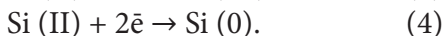
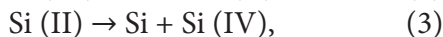
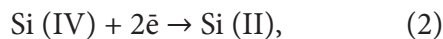
Fig. 1. Dependences of the reduction potentials of tantalum and silicon oxides on temperature (graphs 1–4 according to the data in Table 1).

Особливості електровідновлення індивідуальних систем танталу і кремнію у хлоридно-фторидному розплаві досліджено методом циклічної вольтамперометрії. На рисунку 2 показано циклічні вольтамперограми для систем $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ та $NaCl-KCl-K_2SiF_6$. Детальний опис процесів наведено у роботах [9, 11–16]. Відповідно до цих результатів електровідновлення у системі $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ (рис. 2а) відбувається згідно схеми (1). Процес є одностадійним та необоротним. Коефіцієнт дифузії $Ta(V)$ у розплаві $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ становить $(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$:

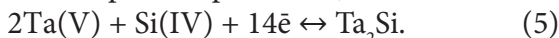


Електровідновлення кремнію у сис-

темі $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ (рис. 2 б) відбувається у дві стадії, з диспропорціюванням проміжної форми двовалентного кремнію (схеми 2–4). Коефіцієнт дифузії $Si(IV)$ у розплаві $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ становить $(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.



За умови сумісного розряду Ta і Si , тобто після додавання до системи $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ фторосилікату калію K_2SiF_6 , відбувається утворення силіциду танталу згідно схеми (5). Потенціал утворення Ta_xSi_y становить $\sim -1,0 \text{ V}$ (відносно скловуглецевого квазіелектрода порівняння):



Таким чином, термодинамічний аналіз та вольтамперні дослідження свідчать про те, що в розплаві $NaCl-KCl-K_2SiF_6-K_2TaF_7$ найбільш електропозитивним процесом є формування силіцидів танталу. Відповідно, проведення електролізу зазначеного розплаву в гальваностатичному режимі є перспективним підходом для отримання катодних осадів, що містять силіциди танталу. Залежно від обраних параметрів електролізу, осадження може призводити як до утворення порошкоподібних продуктів, так і до формування покриттів на катоді.

У ході дослідження було проведено серію гальваностатичних електролізів розплаву $NaCl-KCl$, що містив 2 мас.% K_2SiF_6 та 5 мас.% K_2TaF_7 , при густині струму в діапазоні $0,1-0,2 \text{ A/cm}^2$ та підтримуваній температурі 700°C . За вказаних умов електролізу утворилися порошкоподібні осади на катоді. При застосуванні нижчої густини струму ($0,03-0,08 \text{ A/cm}^2$) на нікелевому катоді спостерігали формування суцільних покриттів.

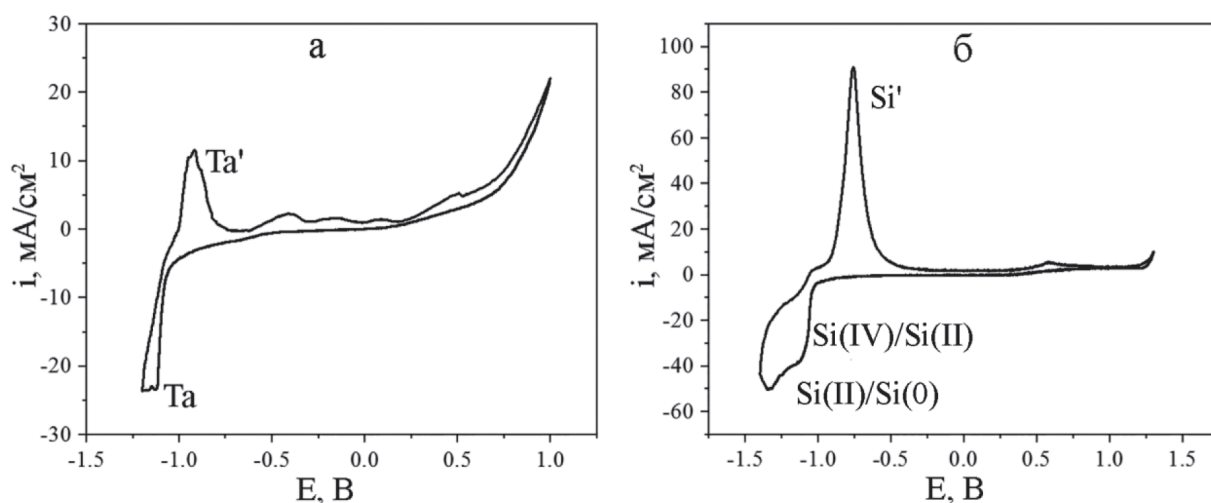


Рис. 2. Циклічні вольтамперні криві у системах:
(а) – $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ ($1,6 \times 10^{-5}$ моль/ cm^3); (б) – $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ($4,0 \times 10^{-5}$ моль/ cm^3).
Швидкість поляризації 0,1 та 0,01 В/с відповідно. Температура 700 °С

Fig. 2. Cyclic CV curves in the systems:
(a) – $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ (1.6×10^{-5} mol/ cm^3); (b) – $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ (4.0×10^{-5} mol/ cm^3).
Polarization rate 0.1 and 0.01 V/s, respectively. Temperature 700 °C.

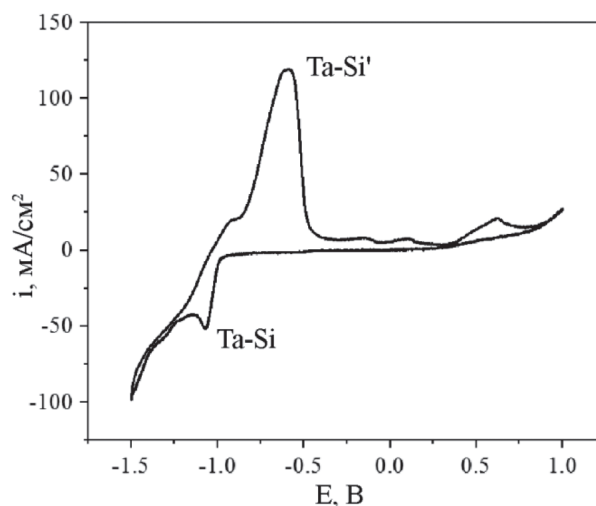


Рис. 3. Циклічна вольтамперограма, яка характеризує процес утворення силіцидів танталу у системі $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ ($1,6 \times 10^{-5}$ моль/ cm^3) – K_2SiF_6 ($1,2 \times 10^{-5}$ моль/ cm^3).
Температура 700 °С; швидкість поляризації 0,1 В/с

Fig. 3. Cyclic voltammogram characterizing the process of tantalum silicide formation in the $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ (1.6×10^{-5} mol/ cm^3)– K_2SiF_6 (1.2×10^{-5} mol/ cm^3) system.
Temperature 700 °C; scan rate 0.1 V/s.

Отримане в оптичному мікроскопі зображення порошкоподібного продукту (рис. 4 а) демонструє агрегати дрібних частинок неправильної форми. Ці агрегати мають пористу та нерівномірну поверхню, що свідчить про їхню скупчену структуру. Окремі частинки, що входять до складу агрегатів, виглядають як дрібні зерна або фрагменти з гострими краями та нерівними поверхнями. Колір порошку варіюється від світло-сірого до темно-сірого. Загальна морфологія порошку характеризується відсутністю чітко вираженої кристалічної форми окремих частинок, натомість спостерігаємо аморфні або полікристалічні утворення, що формують складні за своєю будовою агрегати. Розмір агрегатів є різним, варіюючись у межах видимості мікроскопа. На рисунку 4 б показано морфологію покриття, сформованого на поверхні нікелевого електрода. Покриття характери-

зується відносно однорідною структурою з дрібнозернистою або мікрокристалічною текстурою, яка рівномірно розподілена по всій видимій площі. Поверхня покриття виглядає шорсткою на мікрорівні, що свідчить про наявність численних дрібних елементів рельєфу. Спостерігаємо невеликі за розміром світліші включення або нерівності, які можуть бути пов'язані з особливостями процесу осадження, такими як нуклеація кристалів або утворення дефектів. Колір покриття є однорідним, варіюючись у відтінках сірого. На відміну від порошкоподібного продукту, тут відсутні великі агрегати частинок та спостерігаємо формування суцільної плівки, щільно зв'язаної з поверхнею електрода. Характерною особливістю є відсутність макроскопічних тріщин або видимих дефектів на цьому збільшенні, що свідчить про відносно якісне та безперервне покриття.

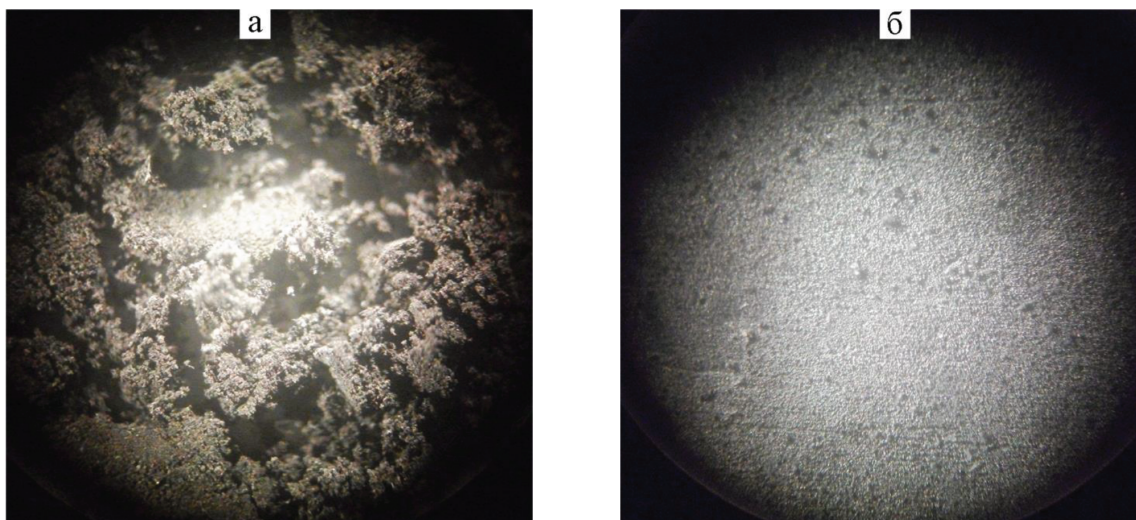


Рис. 4. Зображення продуктів, отримані в оптичному мікроскопі:
(а) – порошкоподібного; (б) – покриття Ні електрода. Збільшення мікроскопа $\times 96$

Fig. 4. Optical microscope image of the products:
(a) – powder; (b) – Ni electrode coating. Microscope magnification $\times 96$.

На рисунку 5 наведено зображення, отримане за допомогою сканувальної електронної мікроскопії продуктів електролізу. У порошкоподібному продукті спостерігаємо високопористу та розгалужену морфологію, що складається з агломерованих дрібних частинок складної форми. Основні структурні елементи представлено у вигляді дендритних (деревоподібних) утворень або скупчень неправильної форми. Ці утворення мають велику кількість тонких відростків та розгалужень, що створює значну площу поверхні порошку. Окремі частинки, що входять до складу цих агрегатів, мають субмікронні розміри і щільно зрослися між собою, утворюючи пористу тривимірну мережу. Між агломератами спостерігаємо ве-

лики порожнини та міжчастинкові простори, що підтверджує високу пористість матеріалу. Поверхня окремих частинок виглядає шорсткою та нерівномірною. У продукті наявні чітко виражені дендритні структури з характерними бічними гілками, що відходять від центрального стовбура. Це свідчить про спрямований ріст кристалів. Загалом, СЕМ-зображення порошкоподібного продукту демонструє його високу пористість та розвинену поверхню, що складається з агломератів дрібних дендритних або неправильної форми частинок. Така морфологія може мати значний вплив на фізико-хімічні властивості порошку, такі як реакційна здатність, сорбційна ємність та насипна густина.

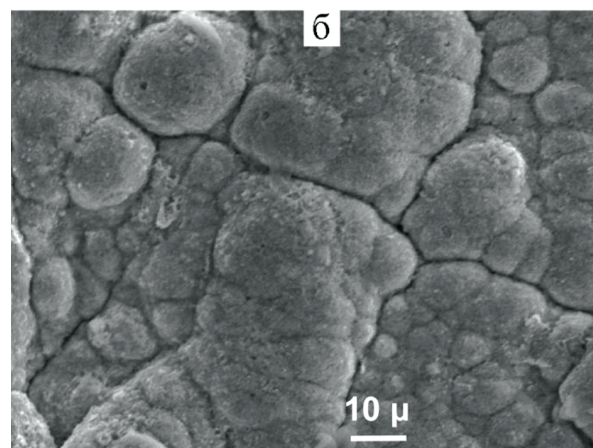
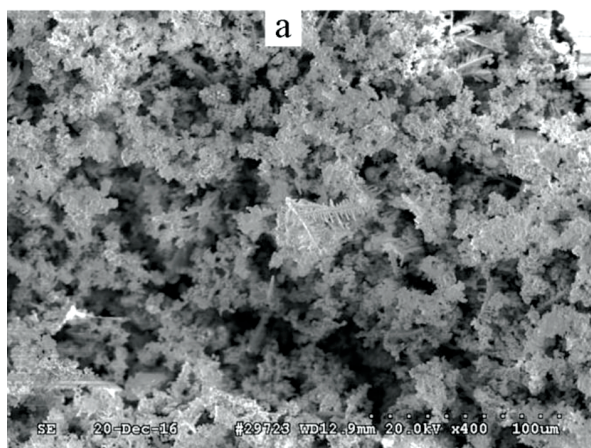


Рис. 5. СЕМ-зображення порошкового продукту (а) та покриття (б), отриманого електролізом системи $NaCl-KCl-K_2SiF_6-K_2TaF_7$

Fig. 5. SEM image of the powder product (a) and coating (b) obtained by electrolysis of the $NaCl-KCl-K_2SiF_6-K_2TaF_7$ system.

Рисунок 5 б демонструє мікроструктуру поверхні покриття на нікелевому електроді. На зображенні чітко видно, що покриття складається з щільно упакованих,

але окремих глобулярних (сферичних або напівсферичних) морфологічних одиниць різного розміру. Розміри цих глобул варіюються від кількох мікрометрів до десятків

мікрометрів у діаметрі. Найбільші глобули мають нерівну, бугристу поверхню, що свідчить про їхню складну структуру, утворену з агломерації дрібніших субчастинок. Між цими великими глобулами спостерігаємо менші за розміром сферичні утворення, які заповнюють проміжки, створюючи щільну, але не повністю гладеньку поверхню покриття. Межі між окремими глобулами чітко виражені і утворюють мережу тріщиноподібних заглиблень або міжзернових границь. Поверхня самих глобул має зернисту текстуру, що вказує на їхню полікристалічну або нанокристалічну бу-

дову. Загалом, зображення СЕМ демонструє покриття з морфологією, характерною для нуклеаційного росту з обмеженою поверхневою дифузією, що призводить до формування глобулярних агрегатів.

Результати РФА, представлені на рисунку 6, свідчать про те, що основним кристалічним продуктом, отриманим на катоді як у випадку порошків, так і покриттів, є силіцид танталу Ta_2Si . Ідентифікація цієї фази підтверджується відповідністю положень основних піків на отриманих рентгенограмах даним картки № 006-0552 Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD).

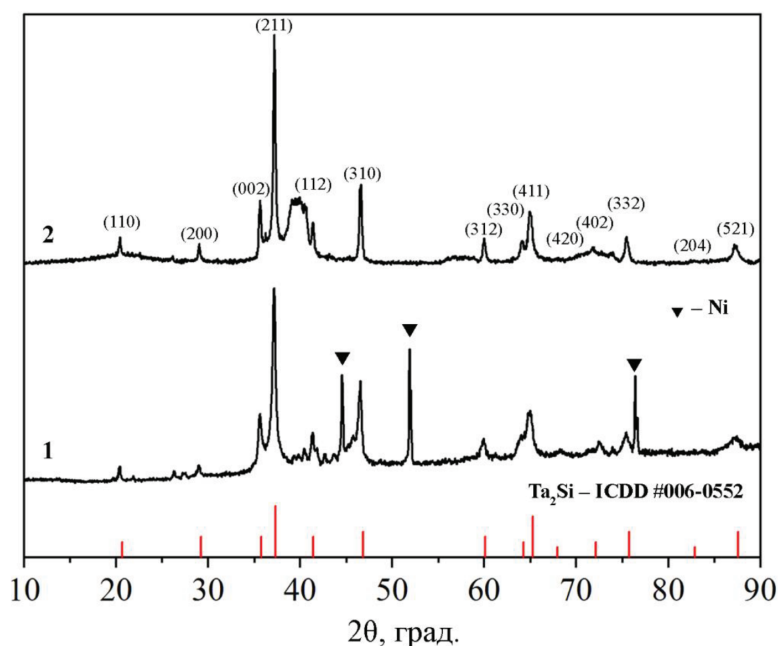


Рис. 6. Рентгенограми продуктів, отриманих електролізом за температури 700 °С у розплаві $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ (2 мас. %)– K_2TaF_7 (5 мас. %):
(1) – покриття на Ni катоді (густина струму 0,03–0,08 А/см²);
(2) – порошкоподібний продукт (густина струму 0,1–0,2 А/см²)

Fig. 6. XRD patterns of products obtained by electrolysis at a temperature of 700 °C in a melt of $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ (2 wt. %)– K_2TaF_7 (5 wt. %):
(1) – coating on a Ni cathode (current density 0.03–0.08 A/cm²);
(2) – powdery product (current density 0.1–0.2 A/cm²).

ВИСНОВКИ. Комплексне дослідження, що включало термодинамічні розрахунки та вольтамперні вимірювання, підтвердило принципову можливість електрохімічного синтезу силіцидів танталу з хлоридно-фторидних розплавів. Термодинамічний аналіз вказує на сприятливі енергетичні умови для утворення цих сполук. Вольтамперні дослідження виявили, що процес електрохімічного синтезу протікає не через одну стадію, і він є складним. Електролізом розплаву $NaCl-KCl-K_2SiF_6-K_2TaF_7$ за температури $700\text{ }^{\circ}C$ було успішно отримано силіциди танталу Ta_2Si у вигляді порошків та покриттів, незалежно від співвідношен-

ня іонів танталу та кремнію у розплаві. За густин струму $0,1-0,2\text{ A/cm}^2$ одержано порошки пористої структури з агломератами дрібних дендритних частинок. Щільні покриття з глобулярними елементами одержано за густин струму $0,03-0,08\text{ A/cm}^2$.

Отримані результати демонструють ефективність електрохімічного підходу для синтезу силіцидів танталу з контрольованою стехіометрією та морфологією.



Роботу виконано в межах теми проекту № CU-2009001-2 між ІЗНХ НАНУ та ІКМ (Китай).

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ta_2Si OBTAINED FROM CHLORIDE-FLUORIDE MELTS.

**S. V. Devyatkin^{1*}, S. V. Kuleshov²,
F. Meng¹, P. Yang^{1**}**

¹Harbin Institute of Technology,
92 Xidazhi str., Nangang, Heilongjiang,
150001 Harbin, China;

²V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry of National Academy of
Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin Avenue,
03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: yangpeixia@hit.edu.cn
devyatkin@qq.com

In this work, the possibility of electrochemical synthesis of tantalum silicides, in particular Ta_2Si , using chloride-fluoride melts $NaCl-KCl-K_2TaF_7-K_2SiF_6$ as an electrolytic medium was investigated. The influence of key

process parameters, such as temperature, melt composition and potential, on the phase composition and morphology of the final products was studied. Based on thermodynamic calculations that take into account the Gibbs energy of formation of the corresponding compounds, as well as a complex of voltammetric studies, including cyclic voltammetry, the mechanism of electrochemical reduction of tantalum and silicon ions to Ta_2Si was established. This confirms the effectiveness of using chloride-fluoride melts for the direct synthesis of tantalum silicides.

It was experimentally shown that the ratio of the volumetric concentrations of tantalum and silicon in the melt does not affect the stoichiometry of the cathodic reduction products. Regardless of the initial ratio, the main product of electrolysis is Ta_2Si , which indicates the thermodynamic advantage of the formation of this particular phase under the studied conditions. Electrolysis on nickel cathodes produced Ta_2Si powders and coatings that differ in

morphology and particle size. The phase composition and morphology of the synthesized products were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of current density on the deposition rate and quality of the obtained materials was studied. In particular, in a NaCl–KCl melt containing 2 wt.% K_2SiF_6 and 5 wt.% K_2TaF_7 , at a current density in the range of 0.1–0.2 A/cm² and a temperature of 700 °C, powders with a porous structure consisting of agglomerates of small dendritic particles were obtained. The optimal current density range of 0.03–0.08 A/cm² for the deposition of homogeneous and dense Ta₂Si coatings with characteristic globular elements has been determined.

The results obtained demonstrate the significant potential of electrochemical synthesis from chloride-fluoride melts for obtaining tantalum silicides with controlled phase composition and morphological characteristics, which opens up prospects for their application in various high-tech industries, including microelectronics, wear-resistant and corrosion-resistant coatings, and high-temperature materials.

Keywords: tantalum silicides, electrochemical synthesis, halide molten salts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Refractories handbook / eds. C.A. Schacht. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. 517 p.
2. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. Insight into the vacancy effects on mechanical and electronic properties of Tantalum Silicide. *Ceramics International*. 2020. **46** (4). P. 4595–4601.
3. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. The influence of vacancy defects on elastic and electronic properties of TaSi (5/3) desilicides from a first-principles calculations. *Ceramics International*. 2020. **46** (8). P. 10992–10999.
4. Systems and methods of forming tantalum silicide layers: Google Patents. US20080102629A1; 2008; 12 p. URL: <https://patents.google.com/patent/US20080102629> [Accessed 18 Apr. 2025].
5. Spry D.J., Neudeck P.G., Chen L., Mitchell R. Optimization of TaSi₂ processing for 500 °C Durable SiC JFET-R integrated circuits. *Key Engineering Materials*. 2023. **948**. P. 83–88.
6. Xiao L., Wu J., Zheng C., Zhang P. Orthogonal experimental optimization of preparation and microstructural properties of a diffusion barrier for tantalum-based silicide coatings. *Materials*. 2023. **16** (11). P. 4097.
7. Milanese C., Buscaglia V., Maglia F., Anselmi-Tamburini U. Reactive growth of tantalum silicides in Ta–Si diffusion couples. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. **106** (23). P. 5859–5863.
8. Kushkhov K.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 1991. **57** (8): P. 827–830.
9. Devyatkin S.V. Electrochemical synthesis of tantalum silicides from chloride-fluoride melts. *ECS Transactions*. 2018. **86** (14). P. 95–100.
10. Stern K.H. Electrodeposition of refractory compounds from molten salts – borides, carbides and silicides. In: Stern K.H. (eds) *Metalurgical and Ceramic Protective Coatings*. Dordrecht: Springer, 1996. P. 54–73.
11. Tan J., Liu T., Zhang L., Xi X. Electrochemical behavior of tantalum ion in LiF–NaF–K₂TaF₇ molten salt system. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**. P. 113180.
12. Maeda K., Kudo T., Fujiwara H., Takami T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: investigations on the reduction of Si(IV) ions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. **162** (9). P. D444.
13. Tian F., Lu X., Zhu X., Zhou B. Recent advances in electrochemical-based silicon produc-

- tion technologies with reduced carbon emission. *Research*. 2023. **6**. P. 1–28.
14. Bai X., Feng K., Zhao Y., Ma K., Ding Y. Electrodeposition of tantalum and its electrochemical behaviors in molten NaCl-KCl. *Materials Research Bulletin*. 2022. **149**. P. 111709.
 15. Chamelot P., Taxil P., Lafage B. Voltammetric studies of tantalum electrodeposition baths. *Electrochimica Acta*. 1994. **39** (17). P. 2571–2575.
 16. Liu T., Zhang L., Xi X., Nie Z. Electrochemical behavior of tantalum ions in molten salt electrolysis for nano-powder preparation. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**. P. 113142.
 7. Milanese C., Buscaglia V., Maglia F., Anselmi-Tamburini U. Reactive growth of tantalum silicides in Ta–Si diffusion couples. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. **106** (23): 5859–5863.
 8. Kushkhov K.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 1991. **57** (8): 827–830.
 9. Devyatkin S.V. Electrochemical synthesis of tantalum silicides from chloride-fluoride melts. *ECS Transactions*. 2018. **86** (14): 95–100.
 10. Stern K.H. Electrodeposition of refractory compounds from molten salts – borides, carbides and silicides. In: Stern K.H. (eds) *Metalurgical and Ceramic Protective Coatings*. Dordrecht: Springer, 1996. 54–73.
 11. Tan J., Liu T., Zhang L., Xi X. Electrochemical behavior of tantalum ion in LiF–NaF– K_2TaF_7 molten salt system. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**: 113180.
 28. Maeda K., Kudo T., Fujiwara H., Takami T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: investigations on the reduction of Si(IV) ions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. **162** (9): D444.
 12. Tian F., Lu X., Zhu X., Zhou B. Recent advances in electrochemical-based silicon production technologies with reduced carbon emission. *Research*. 2023. **6**: 1–28.
 13. Bai X., Feng K., Zhao Y., Ma K., Ding Y. Electrodeposition of tantalum and its electrochemical behaviors in molten NaCl-KCl. *Materials Research Bulletin*. 2022. **149**: 111709.
 14. Chamelot P., Taxil P., Lafage B. Voltammetric studies of tantalum electrodeposition baths. *Electrochimica Acta*. 1994. **39** (17): 2571–2575.
 15. Liu T., Zhang L., Xi X., Nie Z. Electrochemical behavior of tantalum ions in molten salt electrolysis for nano-powder preparation. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**: 113142.

REFERENCES

1. Refractories handbook / eds. C.A. Schacht. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. 517 p.
2. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. Insight into the vacancy effects on mechanical and electronic properties of Tantalum Silicide. *Ceramics International*. 2020. **46** (4): 4595–4601.
3. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. The influence of vacancy defects on elastic and electronic properties of TaSi (5/3) desilicides from a first-principles calculations. *Ceramics International*. 2020. **46** (8): 10992–10999.
4. Systems and methods of forming tantalum silicide layers: Google Patents. US20080102629A1; 2008; 12 p.
URL: <https://patents.google.com/patent/US20080102629> [Accessed 18 Apr. 2025].
5. Spry D.J., Neudeck P.G., Chen L., Mitchell R. Optimization of TaSi₂ processing for 500 °C Durable SiC JFET-R integrated circuits. *Key Engineering Materials*. 2023. **948**: 83–88.
6. Xiao L., Wu J., Zheng C., Zhang P. Orthogonal experimental optimization of preparation and microstructural properties of a diffusion barrier for tantalum-based silicide coatings. *Materials*. 2023. **16** (11): 4097.

Стаття надійшла 28.04.2025.