

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

ШАПОШНИК АННА МИКОЛАЇВНА

УДК [548.3:547]:544.142.4

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ ТА СТРУКТУРНІ
ОСОБЛИВОСТІ ОКСАЛАТІВ $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ (M=Mn,Co,Ni,Cd), ФОРМАТІВ
 $M(HCO_2)_n$ (M=Ag,Ni) ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ТЕРМОЛІЗУ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»» Національної академії наук України».

Науковий керівник: кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Баумер Вячеслав Миколайович
ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України,
старший науковий співробітник відділу
рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії
імені О.В. Шишкіна

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
В'юник Іван Миколайович
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна МОН України,
завідувач кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор
Ракитська Тетяна Леонідівна
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова МОН України,
завідувач кафедри неорганічної хімії
та хімічної екології

Захист відбудеться **16 травня 2019** року о **14⁰⁰** годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий **03 квітня 2019** р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

О.В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Оксалати та форміати перехідних металів є досить розповсюдженими сполуками, що досліджувалися як солі з низькою термічною стабільністю. Особливістю таких солей є можливість отримати як чисту металічну фазу так і оксид металу, з можливістю контролю розміру частинок та ступеню окиснення металу в залежності від умов термолізу та середовища. Отримані таким чином оксидні матеріали, завдяки своїм різноманітним властивостям, знаходять широке застосування в електронній техніці (в тому числі і мікроелектроніці), у виробництві ефективних сорбентів, активних мас лужних акумуляторів, селективних каталізаторів, сенсорних датчиків і металокерамічних виробів з високими експлуатаційними характеристиками. Загальновідомим є факт, що значною мірою структура та властивості продуктів розкладання залежать від структури вихідних сполук, з яких ці продукти отримано. Тому структура вказаних температурно нестабільних сполук викликає інтерес.

Структура як гідратів, так і безводних оксалатів перехідних металів цікава тим, що серед них, як свідчить аналіз літературних джерел, є кілька модифікацій, що відрізняються як структурними типами, так і значеннями щільності, наявністю розупорядкованості і т.п., хоча ці дані слід вважати попередніми, оскільки в більшості випадків структури досліджені в сорокові роки ХХ ст. фотометодом, і тому є ненадійними і до кінця не розшифрованими, вони потребують перегляду і уточнення. Також відсутня інформація щодо структурних особливостей даних сполук досліджених сучасними методами рентгеноструктурного аналізу, до яких належить метод Рітвельда, що знаходить широке застосування в останні роки завдяки можливості аналізувати порошкові рентгенограми кількісно. Таким чином, можна сказати, що постійний інтерес до цих об'єктів в літературі простежується, але ряд питань, пов'язаних з будовою і властивостями оксалатів, форміатів перехідних металів та продуктів їх термолізу, залишаються нез'ясованими до теперішнього часу і тому є актуальними. Отримані таким способом оксидні матеріали при використанні в сучасних нанотехнологіях мають бути не тільки чистими або мати заданий склад, а й характеризуватися потрібними розмірами та анізотропною формою частинок тощо. Тому є актуальним також дослідження структурних перетворень, що протікають в процесі отримання таких оксидних матеріалів, що широко застосовуються як магнітні матеріали, акумуляторні оксиди з металом у різних станах окиснення, сорбенти, каталізatori, напівпровідникові термістори, феритні та металокерамічні матеріали, спінтронні пристрої тощо.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною планових досліджень відділу рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась в рамках наступних наукових тем, у яких здобувачка була виконавцем:

- Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411);
- Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

Мета дослідження – встановлення невідомої структури оксалатів та форміатів перехідних металів та дослідження впливу архітектури вихідної матриці на структуру продуктів термолізу.

Для досягнення основної мети роботи необхідно було вирішити такі **задачі**:

- синтезувати необхідні сполуки, за можливості отримати необхідні для монокристалного дослідження кристали та характеризувати їх за допомогою термографічного, електронікроскопічного та рентгенофазового аналізу;
- провести розшифровку структур монокристалним методом або за порошковими даними та порівняти знайдені структури з відомими;
- отримати та проаналізувати порошкові рентгенограми синтезованих сполук і порівняти з результатами монокристалного аналізу;
- дослідити наявність розупорядкування в синтезованих дигідратах та розробити алгоритм урахування цього явища при кількісному аналізі за методом Рітвельда та його вплив на структуру продуктів термолізу;
- дослідити поліморфізм та ізоструктурність оксалатів марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II) та кадмію(II);
- проаналізувати перебіг утворення кінцевих продуктів розкладання синтезованих сполук та порівняти результати з відомими даними

Об'єкт дослідження – кристалічні структури, розупорядкованість, поліморфізм та процес термічного розкладання оксалатів та форміатів перехідних металів.

Предметом дослідження є гідрати оксалатів марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), кадмію(II), безводні оксалати марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), кадмію(II), форміат срібла(I), дигідрат форміату нікелю(II) та продукти їх термолізу.

Методи дослідження. Кристалічні структури оксалатів та форміатів перехідних металів отримано в результаті проведення рентгеноструктурного експерименту, використовуючи як монокристалні, так і порошкові методи розшифрування. Термогравіметричні дослідження виконано за допомогою ДТА-ТГ аналізу та високотемпературного рентгенографування *in situ*. Для характеристики отриманих сполук було використано дані растрової електронної мікроскопії. Кількісний розрахунок порошкових рентгенограм виконано за допомогою методу Рітвельда.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі **вперше**:

- досліджено перебіг процесів дегідратації і термолізу гідратів оксалатів (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}), форміату нікелю(II) та розпад форміату срібла(I);
- визначені структурні характеристики поліморфних α' -, α'' - та β -модифікацій $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, модифікації безводних оксалатів γ -модифікація марганцю(II) та кадмію(II), β -модифікація нікелю(II) та кобальту(II);
- встановлено, що полікристалічні зразки дигідратів оксалатів марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II) є розупорядкованими; розроблено та апробовано алгоритм, що дозволяє застосовувати метод Рітвельда для уточнення порошкових дифрактограм розупорядкованих структур;
- встановлено кристалічну структуру форміату срібла(I) та показано, що розпад солі веде до утворення плоских наночастинок срібла нетипової морфології.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи розширюють фундаментальні знання в області хімії твердого тіла та будови

оксалатів та форміатів перехідних металів і можуть бути корисними для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів на їх основі, а також як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі хімії та фізики твердого тіла, а також матеріалознавства. Використаний у роботі підхід поширює можливості метода Рітвельда та його застосування для аналізу подібних OD-структур. Кристалографічні характеристики 8 досліджених структур депоновано в банках структурних даних (Inorganic Crystal Structure Database ICSD, Karlsruhe) та (Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC).

Особистий внесок автора. Автором проведений інформаційний пошук, аналіз наукової літератури за темою дисертації, синтез необхідних сполук, проведення рентгеноструктурних досліджень оксалатів та форміатів перехідних металів, виконання розрахунків за методом Рітвельда та розшифрування структур від отриманих дифрактограм, обробка та узагальнення даних. Автор приймала активну участь у постановці задач, аналізі, обговоренні й узагальненні отриманих результатів, формулюванні висновків, написанні публікацій, дисертації та автореферату.

Високотемпературні дослідження *in situ* проведено в «Інституті Фізичної хімії» ПАН (Варшава, Польща; д.х.н. Д.В. Лісовицький), електронномікроскопічний аналіз – в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» (П.В. Матейченко), гідротермальний синтез оксалату кадмію виконано в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» (к.х.н. В.В. Ващенко).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були представлені на наступних наукових конференціях: III Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2011» (Харків, Україна, 2011); X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, Україна, 2012); IV Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2012» (Харків, Україна, 2012); XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, Україна, 2013); V Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2013» (Харків, Україна, 2013); XIX Українська конференція з неорганічної хімії (Одеса, Україна, 2014); 8th International Conference in Chemistry «Toulouse-Kiev» (Toulouse, France, 2015); XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, Україна, 2017); 9th International Conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse» (Kyiv, Ukraine 2017).

Публікації. Результати дисертації опубліковано в 14 наукових роботах, в тому числі в 5 статтях у наукових фахових журналах і у 9 збірниках тез міжнародних і українських конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (133 найменування), містить 29 таблиць, 50 рисунків і 2 додатки. Обсяг дисертації 162 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і головні завдання, показано новизну і практичне значення роботи.

Перший розділ є оглядом літературних даних. На основі огляду літератури було виявлено, що, незважаючи на розлоге вивчення термічного розкладання та властивостей термічно нестабільних оксалатів та формиатів перехідних металів, дані про структуру цих сполук є досить обмежені, часто в літературі наведено лише параметри комірок, на підставі яких робляться висновки щодо ізоструктурності, розупорядкованості тощо. Необхідне більш детальне вивчення структури цих сполук та структурних перетворень, що мають місце під час їх термолізу або розпаду. Зв'язок структури вихідних сполук зі структурою продуктів розкладання, що утворюються, майже не висвітлюється в літературних джерелах, і тому виявлення такого зв'язку є важливим з наукової точки зору.

У **другому розділі** описано методи, застосовані для розв'язування завдань даного дослідження та умови синтезу досліджуваних сполук. Кристалічні зразки $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та AgHCO_2 отримано для монокристалічного дослідження, решта зразків отримана у полікристалічному вигляді для проведення порошкового рентгеноструктурного аналізу. Чистота та склад останніх були також підтверджені термогравіметричним, електронномікроскопічним і рентгенофазовим аналізом.

Для полікристалічних зразків представлено результати досліджень термолізу.

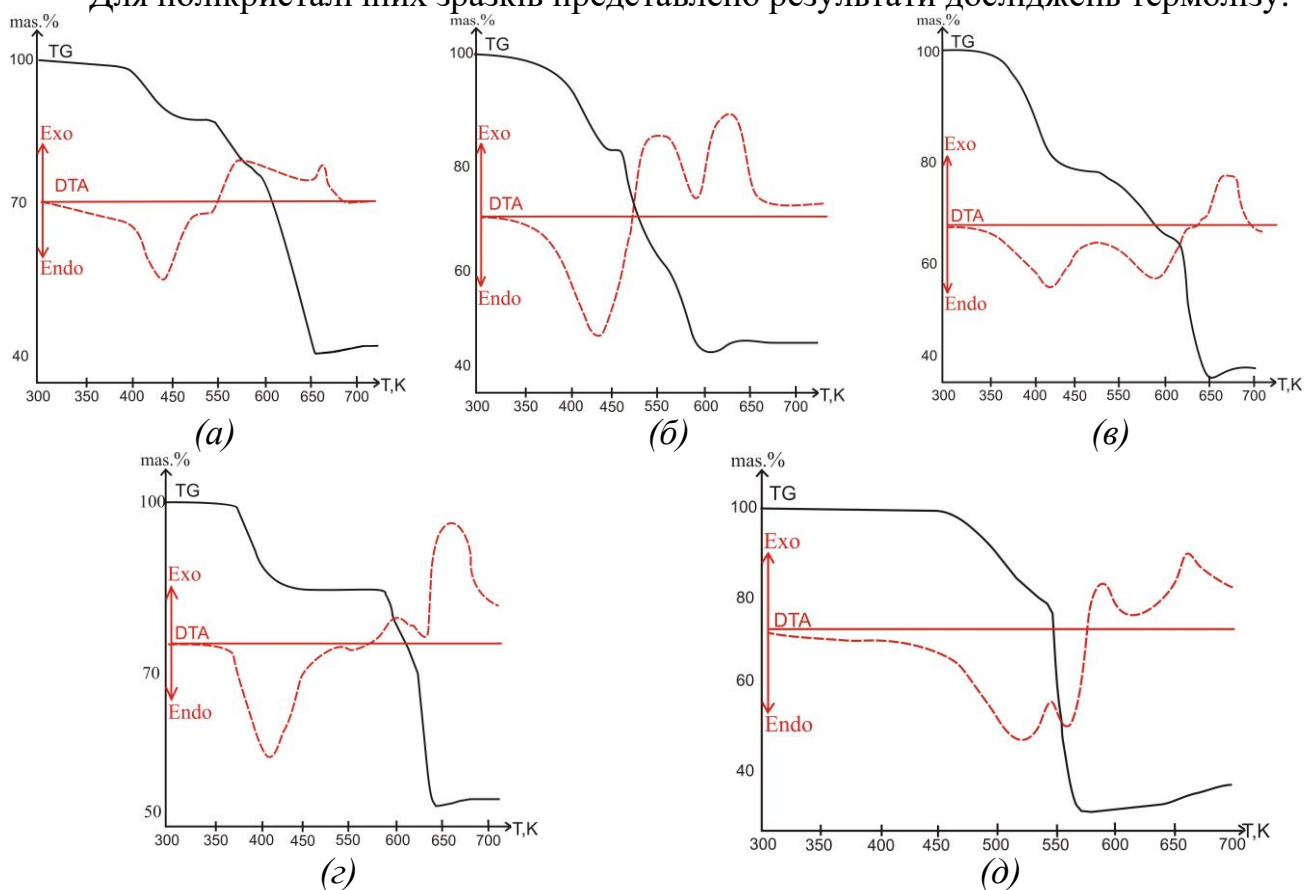


Рис. 1. Дериwатограми (а) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (б) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (в) $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (г) $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (д) $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

За результатами термогравіметричного дослідження (ДТА-ТГ аналіз) можна виділити основні стадії розкладання досліджених речовин. Перша стадія

(відщеплення кристалізаційної води) проходить з поглинанням тепла (Рис. 1.(а)-(д), ДТА-крива). Інтервал температур 350-450К для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 350–450К $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 350–420К $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 360–420К $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 440–530К $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Друга стадія – область утворення проміжних продуктів розкладання. Для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 1. (а), (з)) можна виділити досить стабільну сходинку існування безводного продукту (MnC_2O_4 (483–513К) та CdC_2O_4 (413–533К), відповідно). В випадку дигідрату оксалату кобальту, нікелю та дигідрату формиату нікелю це дещо розмита область.

Третя стадія утворення кінцевого продукту розкладання при $\sim 650\text{K}$, за результатами розрахунку мас на ТГ кривих, кінцевими продуктами в мінімальній точці є для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{MnO}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CoO}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NiO}$, $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CdO}$, $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ni}$. Для деяких досліджених зразків на третій стадії спостерігається збільшення маси продукту розкладання, що вказує на стадію окиснення кінцевої сполуки на повітрі.

В **третьому розділі** представлено результати дослідження дигідратів оксалатів Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} : структура, поліморфізм та розупорядкованість.

Кристали голкоподібної форми, отримані повільною дифузією водних розчинів ацетату марганцю(II) та щавлевої кислоти, за результатами монокристалного аналізу є $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Це нестабільна сполука, яка при витримці в маточному розчині, перетворюється на безформні кристалічні частинки. Дослідження однієї з отриманих безформних частинок після розпаду $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показало, що вона містить три поліморфні форми $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у вигляді окремих кристаликів. Дві з цих форм є α' - та α'' -модифікаціями $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, про які є попередні дані в літературі. Третя модифікація за структурним мотивом подібна до ромбічної β -модифікації, відомої для дигідратів оксалатів заліза(II), кобальту(II) та нікелю(II), проте в нашому випадку вона є моноклінною. Нами доведено існування цих модифікацій за даними монокристалної дифрактометрії.

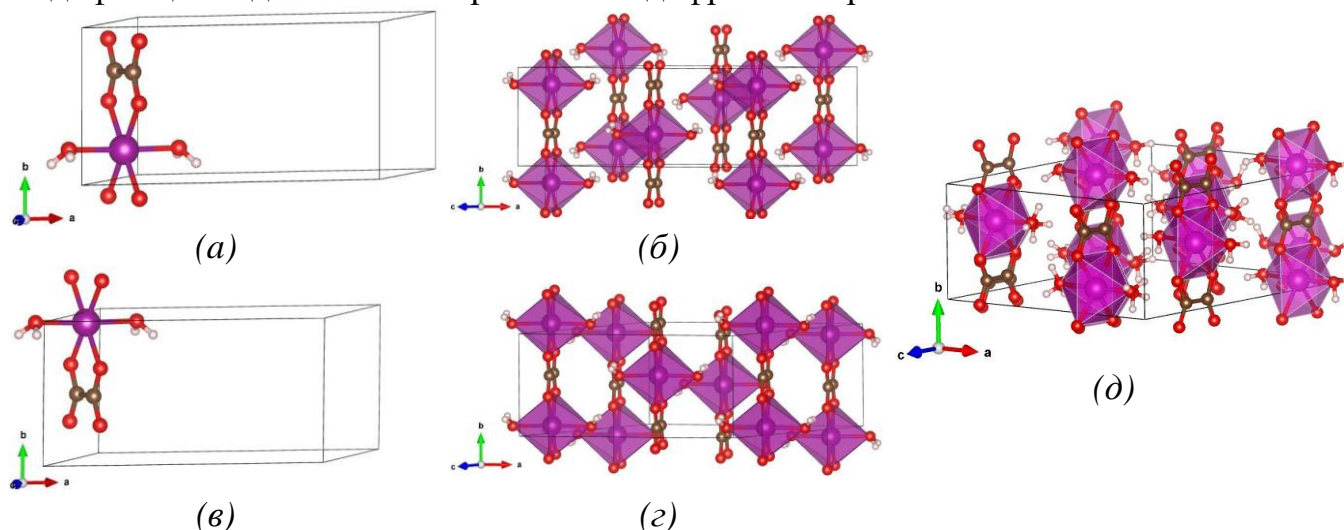


Рис. 2. Базова структурна одиниця та кристалічна упаковка для α' (а,б), α'' (в,г) та β (д) поліморфних модифікацій $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вісь другого порядку орієнтована вздовж напрямку b .

Кристали $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в усіх трьох модифікаціях побудовані з хелатних Mn-оксалатних ланцюгів вздовж осі b , атом металу координований відповідно до структури α -модифікації. Ланцюги в α' та α'' -модифікаціях відрізняються різним зміщенням відносно осі другого порядку (Рис. 2 (а,в)). Отримані структурні дані представлені в Табл. 1. Вони відповідають упорядкованим структурам.

Таблиця 1

Кристаліграфічні дані для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та β - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Формула	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	β - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Пр. гр. / Z	$Pcca / 4$	$C2/c / 4$		$P2_1 / 8$
a (Å)	9,7581(5)	11,998(4)	11,939(5)	11,932(3)
b (Å)	6,6100(4)	5,6469(6)	5,6241(7)	5,6273(11)
c (Å)	10,5127(6)	9,985(3)	9,703(3)	15,578(4)
β (°)		128,34(4)	126,52(6)	91,39(2)
V (Å ³)	678,08(7)	530,6(2)	523,5(3)	1045,7(4)
$D_{\text{роз}}$ (Мг·м ⁻³)	1,930	2,241	2,271	2,274
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0372, 0,0771	0,0554, 0,0894	0,0585, 0,0902	0,0909, 0,1520
$R_1; wR_2$ (всі дані)	0,0595; 0,0850	0,0881; 0,0968	0,0977; 0,1018	0,3556; 0,2060

Для подальшого вивчення структурних особливостей $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ використано дисперсний полікристалічний зразок, отриманий зливанням розчинів щавлевої кислоти та ацетату марганцю(II). Позиції ліній, що спостерігаються на порошковій дифрактограмі зразка, відповідають передбачуваній рентгенограмі $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але співвідношення інтенсивності ліній експериментальної дифракційної картини значно відрізнялися від теоретичної, результати уточнення за методом Рітвельда не були задовільними. З літератури відомо, що дигідрати оксалатів перехідних металів мають тенденцію до утворення розупорядкованих структур (OD-структури), в яких розупорядкованість обумовлена довільними зміщеннями метал-оксалатних ланцюгів відносно один одного. Такий спосіб характеристики структури забезпечує геометричну візуалізацію моделі, але ускладнює розрахунки, що вимагають представлення просторових груп симетрії в стандартному вигляді, відповідно до Міжнародних таблиць. Тому було запропоновано алгоритм урахування розупорядкованості, в якому спочатку з аналізу диференційної карти Фур'є слід знайти вектор зміщення атомних координат базисних атомів структури, отриманих в результаті монокристалного експерименту, а потім уточнити цей вектор і частину зміщених атомів за методом Рітвельда (Рис. 3). Застосування такого методу значно покращило результати уточнення (Рис. 4 (б))

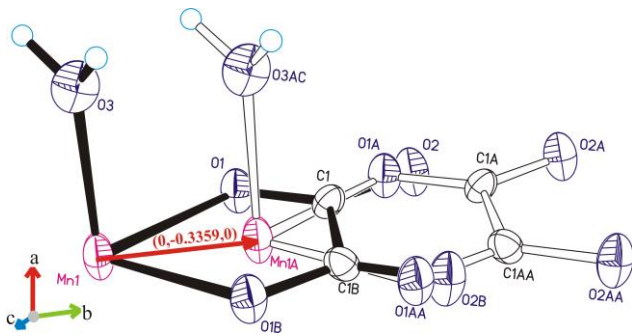
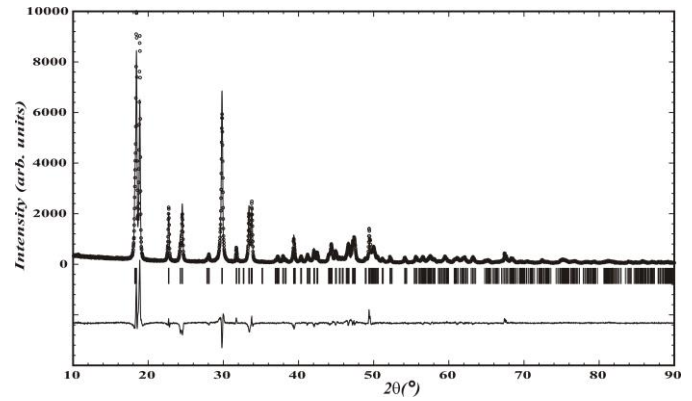
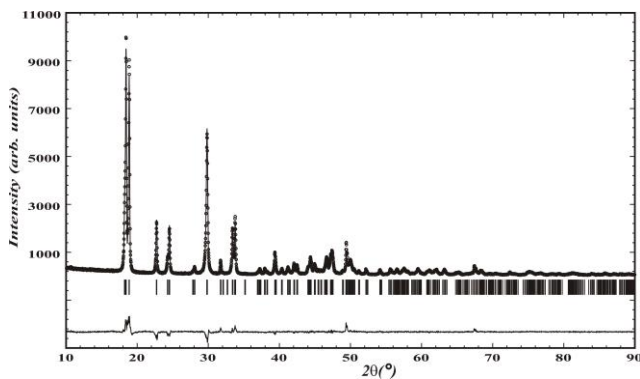


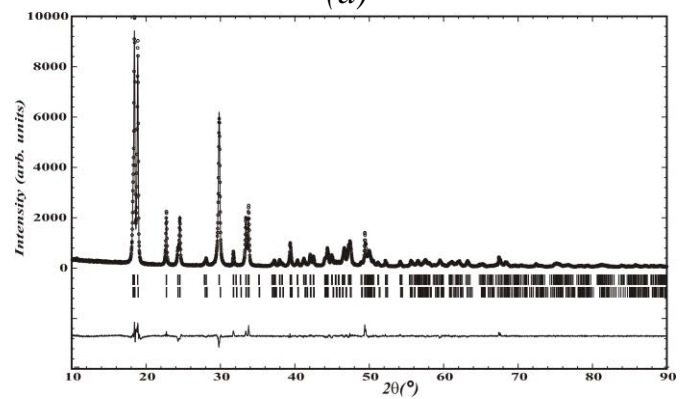
Рис. 3. Вектор зміщення для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



(a)



(б)



(в)

Рис. 4. Результати розрахунків за Рітвельдом: (а) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, упорядкована модель структури α' -модифікації, (б) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розупорядкована модель структури α' -модифікації та (в) двофазна система, що містить α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На Рис. 4 (в) показано результати уточнення за методом Рітвельда, якщо вважати $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ двофазною системою, що містить α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Останній метод можна розглядати як альтернативний до методу векторів зміщення, в тому випадку, якщо структури фаз відомі. Як видно з Рис. 4 (б, в), обидва способи однаково покращують результати уточнення крім того, для розупорядкованої моделі співвідношення початкових та зміщених фрагментів становить 0,937:0,063, а для двофазної моделі вміст α' та α'' фаз становить 93,7(3) та 6,28(1) мас.%, відповідно. Отримані значення дуже схожі, і можна вважати, що обидва наближення дають подібні результати.

В випадку з ізоструктурними $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ спостерігається аналогічна з $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ситуація, тобто невідповідність інтенсивності ліній та відсутність деяких ліній на дифрактограмі порівняно з теоретичною картиною. За схемою, запропонованою для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ було введено вектор зміщення координат атомів в напрямку [010], що дозволив добре уточнити ці дифрактограми за Рітвельдом. Вектор зсуву складає приблизно 0,4 для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,5 для $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але частина зміщених основних атомів значно більша (0,405 для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,222 для $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проти 0,063 для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Слід зазначити, що двофазна модель цілком прийнятна, але такий спосіб добре працює, коли відомі структури всіх фаз. На даний момент необхідні структурні дані відомі лише для α' , α'' та β -модифікацій $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Як альтернатива, схема

"початкова модель+вектор зміщення" придатна для розрахунків за методом Рітвельда у випадку, коли відома модель структури лише для однієї фази. Запропонований алгоритм може бути застосований для інших оксалатів перехідних металів з подібним характером розупорядкування.

В четвертому розділі представлено результати дослідження структури безводних оксалатів Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), та формиату срібла(I).

Сходінка на кривій ТГ для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (483–513К) та $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (413–533К) свідчить про існування безводного продукту – MC_2O_4 . Для отримання безводних продуктів термолізу було обрано температури 483К для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 453К для $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при яких відповідні зразки витримували на протязі 20 хвилин і далі охолоджували до кімнатної температури. Структура цих зразків була визначена *ab initio* за даними порошкової рентгенограми, оскільки виявилось, що їх

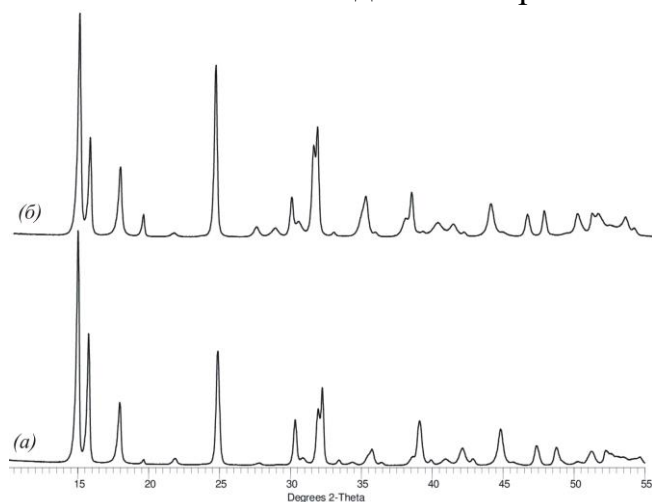


Рис. 5. Порівняння дифрактограм для (а) MnC_2O_4 (б) CdC_2O_4

рентгенограми (Рис. 5) не відповідають структурам, що відомі з літератури. Схожість положень ліній свідчила про ізоструктурність отриманих сполук. Першою для вирішення структури за порошковими даними була обрана дифракційна картина MnC_2O_4 (Рис. 5 (а)). Обробка дифрактограми та її індексування за програмами TREOR90, ITO та DICVOL06 показали, що зразок належить до ромбічної сингонії, при цьому просторова група однозначно не може бути визначена: за систематичними погасаннями можливі групи $Pmna$, $Pmn2_1$ та $P2na$. Для вирішення структури за програмою FOX була обрана просторова група $P112_1$, для уникнення проблем з положенням атомів в спеціальних позиціях. Аналіз отриманої моделі структури показав, що істинною просторовою групою є $Pmna$, при цьому всі атоми знаходяться в спеціальних положеннях і структура є частково розупорядкованою. Остаточне уточнення дифракційної картини MnC_2O_4 за методом Рітвельда зі знайденою моделлю розупорядкування та використанням геометричних обмежень для довжин зв'язків та валентних кутів, повністю задовільнило співвідношенню між спостереженою та обчисленою дифракційною картиною (Рис. 6 (а)). Провівши аналогічні розрахунки для CdC_2O_4 , було визначено остаточно ізоструктурність отриманих зразків, результат розрахунків за методом Рітвельда показано на Рис. 6. Знайдені нами структури MnC_2O_4 та CdC_2O_4 не належать до модифікацій, описаних раніше, тому нами запропоновано виділити дану поліморфну модифікацію як $\gamma\text{-MC}_2\text{O}_4$. Основні кристалографічні дані представлено в Табл. 2.

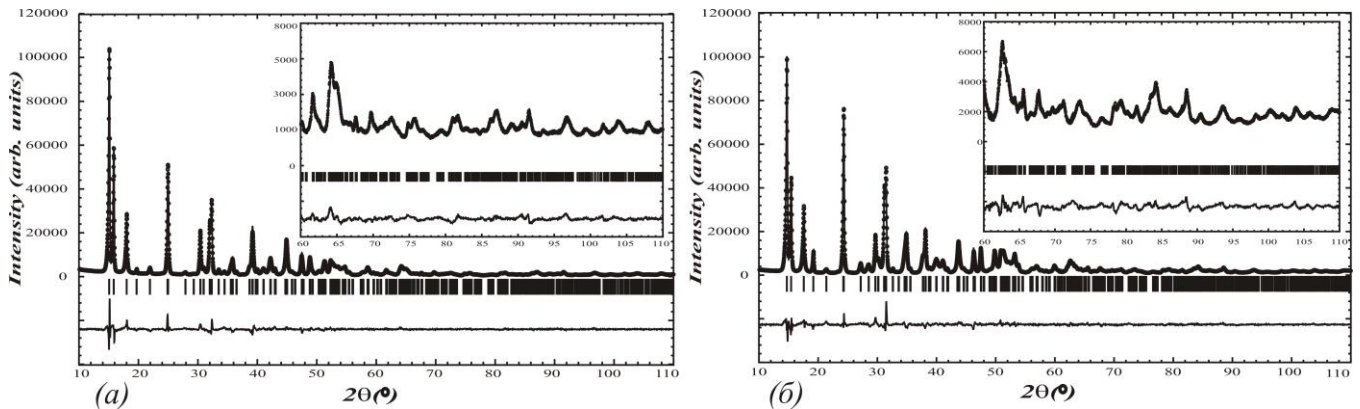


Рис. 6. Результати розрахунків за Рітвельдом (а) $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_4$ (б) $\gamma\text{-Cd}_2\text{O}_4$

Таблиця 2

Кристалографічні дані для $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_4$ та $\gamma\text{-Cd}_2\text{O}_4$ отримані після уточнення за методом Рітвельда

Сполука	$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_4$	$\gamma\text{-Cd}_2\text{O}_4$
Сингонія/ Просторова група/Z	Ромбічна / $Pnma$ / 8	
a (Å)	7,13326(13)	7,32170(13)
b (Å)	5,87862(12)	6,02314(13)
c (Å)	9,01872(15)	9,25451(16)
V (Å ³)	378,188(12)	408,120(14)
$D_{\text{роз}}$ (Мг·м ⁻³)	2,511	3,262
R_p	0,0736	0,0674
R_{wp}	0,0954	0,0904
R_{exp}	0,0188	0,0164
R_B	0,0470	0,0440
R_F	0,0273	0,0296

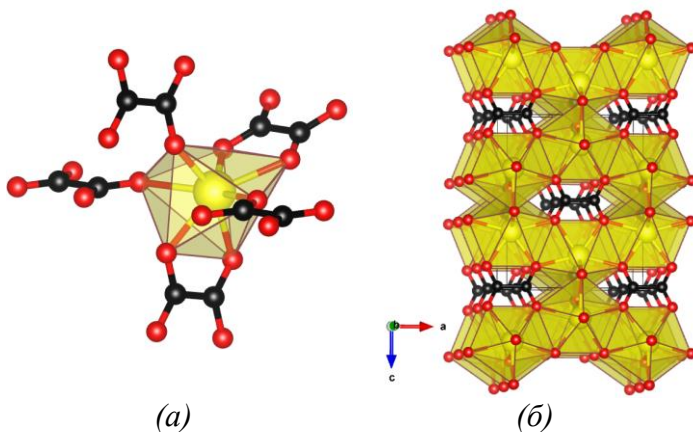


Рис. 7. Кристалічна структура $\gamma\text{-M}_2\text{O}_4$:

(а) координація атома металу оксалатними групами, (б) кристалічна упаковка в структурі.

дзеркального відбиття, інший – на осі другого порядку в центрі симетрії, так що

Атом металу в структурі $\gamma\text{-M}_2\text{O}_4$ координований сімома атомами кисню, що належать до п'ятих оксалат-іонів ($KЧ=7$), з яких від трьох оксалат-іонів до координаційної сфери входить по одному атому кисню та від двох інших по два атоми кисню хелатним способом. Координація атома металу показана на Рис. 7. Атом марганцю заходиться в спеціальному положенні на площині дзеркального відбиття. Оксалат-іони також знаходяться в спеціальному положенні: один розташований на площині

зв'язок С–С майже збігається з цією віссю і власна симетрія оксалат іона є $2/m$. В випадку $\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_4$ обидва оксалат-іони є розупорядкованими, а для структури $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ – розупорядкованим є тільки оксалат-іон, що знаходиться на осі другого порядку.

З літератури відомо про існування $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$, що отриманий гідротермальним синтезом. Структура $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$ є щільноупакованою, розрахована густина $D_{\text{роз}}=4,079$ $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, в той час як у знайденій нами модифікації $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$, де атом кадмію семи координований, вона дорівнює $D_{\text{роз}}=3,262$ $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Рис. 8 демонструє кристалічну структуру $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ з урахуванням Ван-дер-

Ваальсових радіусів атомів, що дає можливість спостерігати наявність порожнин у напрямках $[101]$ та $[001]$. Особливостями γ -модифікації є розупорядкованість та наявність порожнин в осьових та діагональних напрямках, що приводить до зниження значень густини для γ -модифікації порівняно з α - та β -модифікаціями. Це доводить, що γ -модифікація є метастабільною, і спонтанний фазовий перехід $\gamma\rightarrow\beta$ або $\gamma\rightarrow\alpha$ є

можливим. Для перевірки стабільності $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ та можливості поліморфних переходів проведено додаткові експерименти та розрахунки за методом Рітвельда: (а) вплив високого тиску на $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ (980,7 Мпа); (б) дослідження продукту гідротермального синтезу CdC_2O_4 ; (в) нагрів $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ з надлишком $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; (г) дослідження $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ зістареного природним шляхом. Результати наведені в Табл. 3. Очевидно, що швидкий фазовий перехід $\gamma\rightarrow\beta$ відбувається лише при нагріванні $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ з надмірною кількістю щавлевої кислоти. Також цей перехід проходить повільно під час природного старіння $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$. Продукт гідротермального синтезу, виконаний нами, містить не тільки фазу $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$, а й домішки CdO та $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$. Тиск не провокує фазових переходів $\gamma\rightarrow\beta$.

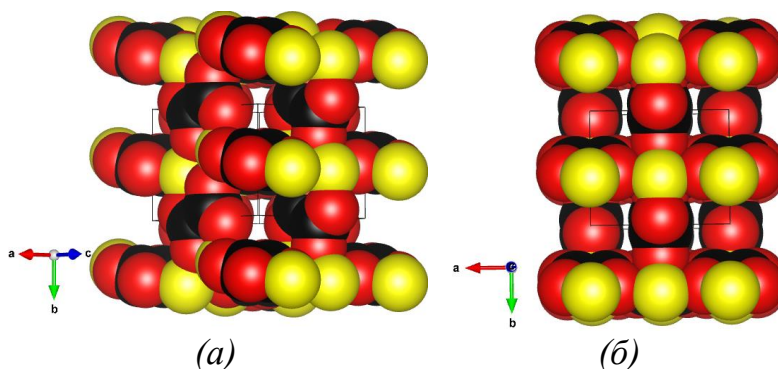


Рис. 8. Кристалічне упакування структури γ -модифікації, що демонструє присутність порожнин в напрямку (а) $[101]$ та (б) $[001]$. Атом металу показано жовтим кольором, атом вуглецю – чорним, атом кисню – червоним. Атоми окреслені Ван-дер-Ваальсовими радіусами.

Таблиця 3
Результати досліджень взаємних переходів між модифікаціями для $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$

Метод	Фаза	Просторова група	Склад, %
(а)	$\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$Pmna$	100
(б)	$\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$Pmna$	1,5(4)
	$\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$P2_1/n$	98(3)
	CdO	$Fm-3m$	0,18(2)
(в)	$\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$Pmna$	14,9(7)
	$\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$P2_1/n$	85(3)
(г)	$\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$Pmna$	41,5(1,3)
	$\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$P2_1/n$	58,5(1,7)

Для вивчення процесу термічного розкладання дигідратів оксалатів Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} було проведено високотемпературне дослідження *in situ* (Рис. 9). Для $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Рис. 9(a)) на першій стадії розкладання – утворення безводного продукту γ -модифікації, при 573K утворення аморфної речовини зі слабкими лініями фази MnO , нагрівання якого на повітрі призводить до його перетворення в Mn_2O_3 , і при подальшому нагріванні зразка (673K і 723K) протікає процес рекристалізації. Після охолодження до кімнатної температури дифракційна картина відповідає чистій фазі Mn_2O_3 , що є ідентична продукту, отриманому при дослідженні ДТА-ТГ способом (після охолодження).

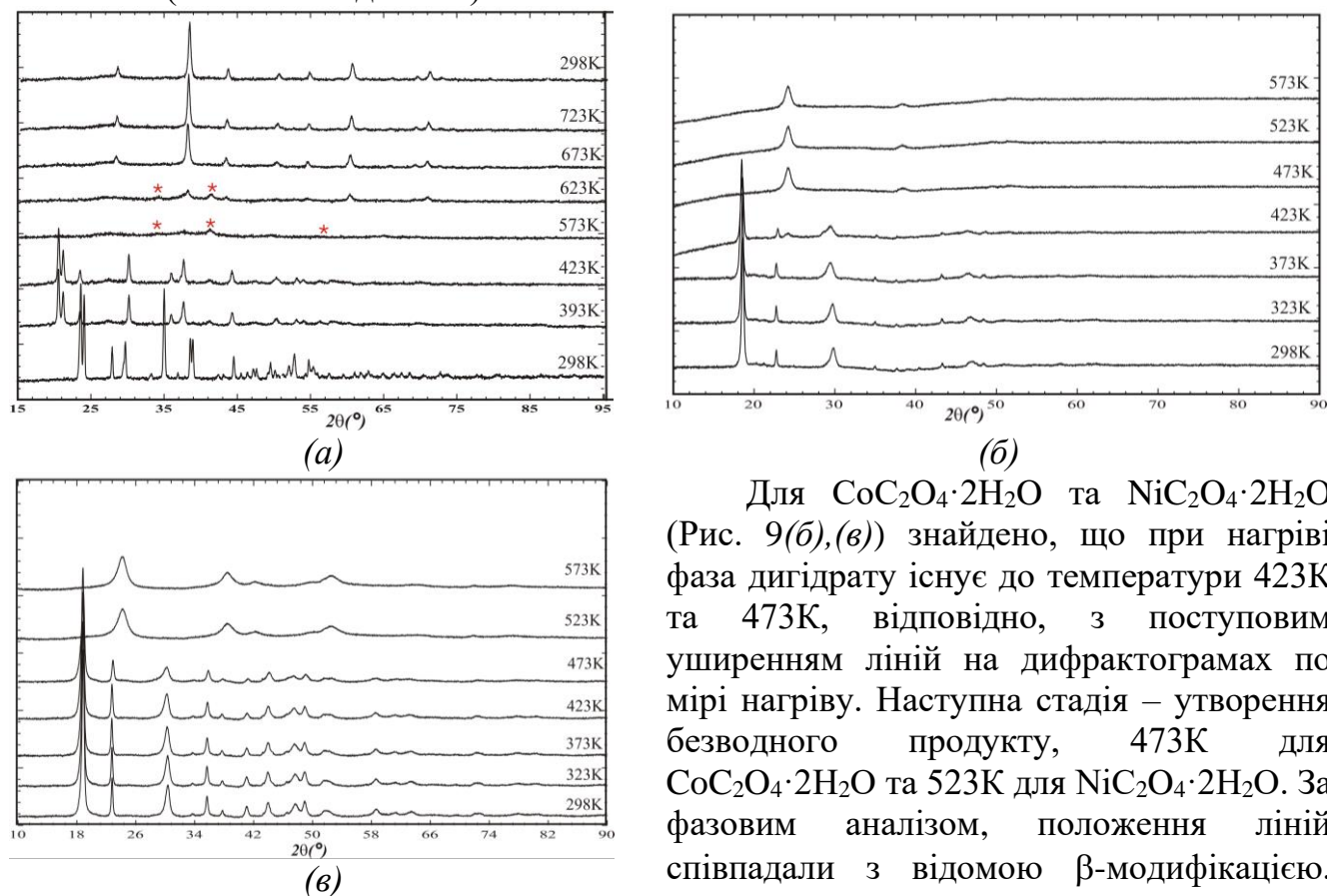


Рис. 9. Рентгенівська дифракційна картина при нагріванні: (a) $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (положення ліній MnO відмічені (*)), (б) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, (в) $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Для $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Рис. 9(б),(в)) знайдено, що при нагріві фаза дигідрату існує до температури 423K та 473K, відповідно, з поступовим уширенням ліній на дифрактограмах по мірі нагріву. Наступна стадія – утворення безводного продукту, 473K для $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та 523K для $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$. За фазовим аналізом, положення ліній співпадали з відомою β -модифікацією. Структура β - CoC_2O_4 та β - NiC_2O_4 не відома з літератури, і для її визначення з порошкових даних необхідні зразки було отримано нагрівом відповідних дигідратів ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ – 523K, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ – 453K). Уточнення дифрактограм за методом Рітвельда проведено з використанням структурної моделі, що відома з літератури для β -модифікації β - CdC_2O_4 та з урахуванням анізотропного уширення ліній, зумовленого лише розмірним ефектом, оскільки утворена фаза є нанокристалічною (β - $NiC_2O_4 \sim 90 \text{ \AA}$, β - $CoC_2O_4 \sim 50 \text{ \AA}$). На дифрактограмі деякі відбиття були відсутні. Виявилось, що це зумовлено розупорядкованістю структури за схемою «початкова модель+вектор зміщення», вектор складає $(0,0,1/2)$ (Рис. 10), Така розупорядкованість зберігається від вихідного дигідрату. Частка зміщених атомів становить для β - $NiC_2O_4=0,428$ та для β - $CoC_2O_4=0,424$. Основні кристалографічні дані показано в Табл. 4.

**Кристалографічні дані для
 β -NiC₂O₄ та β -CoC₂O₄**

Формула	β -NiC ₂ O ₄	β -CoC ₂ O ₄
Сингонія/ Пр.гр./Z	Моноклінна / $P2_1/n$ /4	
a (Å)	5,8416(13)	5,8759(9)
b (Å)	5,1649(17)	5,2114(7)
c (Å)	5,2678(4)	5,3364(5)
β (°)	117,783(15)	117,255(14)
V (Å ³)	140,61(6)	145,27(3)
$D_{\text{роз}}$ (Мг·м ⁻³)	3,468	3,359
R_p	0,0251	0,0322
R_{wp}	0,0327	0,0439
R_{exp}	0,0226	0,0172
R_B	0,0092	0,0154
R_F	0,0092	0,0153

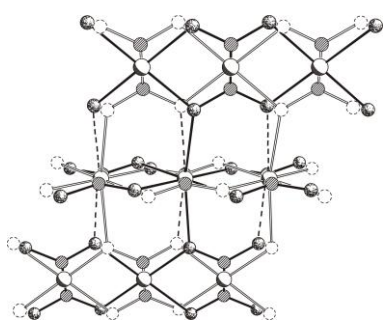


Рис. 10. Схема кристалічної будови та розупорядкованості для β -модифікації

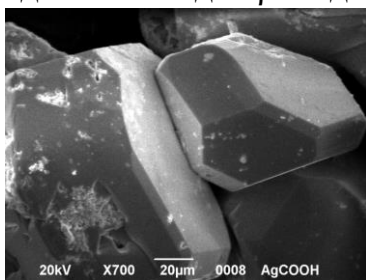


Рис. 11. РЕМ знімок кристалів AgHCO₂

Свіжо отримані кристали формиату срібла(I) (Рис.11) були досліджені монокристалічним методом. Головною особливістю структури AgHCO₂ є наявність зв'язку метал-метал (Ag–Ag=2,919Å), що вказує на присутність кластерів Ag₂²⁺. З літератури відомо, що даний тип взаємодії характеризують як аргентофільну взаємодію (“argentophilic interaction” [Schmidbaur H., 2015]). Кожен такий кластер оточений шістьма формиат-іонами, а кожен формиат-іон оточений шістьма Ag₂²⁺ кластерами (Рис. 12). Кожен атом срібла в кластері координується чотирма атомами кисню, що належать до чотирьох формиат-іонів, два з яких є містковими та з'єднуються між атомами того ж Ag-кластера з відстанями Ag–O 2,32 та 2,28Å. Не задіяні в цьому атоми кисню утворюють містки між сусідніми кластерами, для них характерні відстані Ag–O від 2,52 до 2,447Å. Структурні дані представлені в Табл. 5.

Кристалічні дані для AgHCO₂

Сингонія/Просторова група/Z	Ромбічна/ $Pccn$ /8
a (Å)	7,1199(5)
b (Å)	10,3737(4)
c (Å)	6,4701(3)
V (Å ³)	477,88(4)
$D_{\text{роз}}$ (Мг·м ⁻³)	4,250
Кінцеві R-фактори [I>2 σ (I)]	$R_1=0,0283$, $wR_2=0,0320$
R-фактори по всьому масиву	$R_1=0,0586$, $wR_2=0,0383$

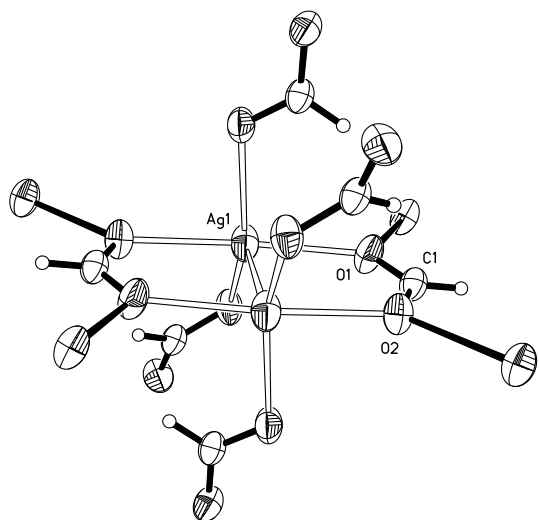


Рис. 12. Схема нумерації атомів та теплових еліпсоїдів для AgHCO₂

У п'ятому розділі обговорюються умови отримання та структурні особливості кінцевих продуктів термолізу досліджених речовин. Отримані речовини після ДТА-ТГ аналізу, були досліджені порошковим рентгенівським методом на предмет чистоти та визначення фазового складу. В випадку з $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ кінцевим продуктом термолізу виявився Mn_2O_3 , для $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ – CdO , $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ – NiO , $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ – Co_3O_4 , $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ – суміш Ni/NiO . На основі отриманих результатів високотемпературного рентгенографування $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ розкладається до MnO , але при охолодженні з доступом повітря окиснюється до Mn_2O_3 , що також спостерігається для кінцевого продукту розкладання $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

За даними літературного огляду кінцевий продукт термолізу формиату нікелю(II) залежить від середовища та умов експерименту. Для уточнення співвідношення фаз Ni/NiO за різних умов нами було проведено додаткові дослідження, що моделюють розклад:

(а) у тонкому шарі (приблизно 0,5мм в човнику), подібно до зразка, що використовується для дослідження порошковим рентгенівським методом; (б) в тиглі, шар 10 мм; (в) у тиглі для дослідження ДТА-ТГ, шар близько 5мм.

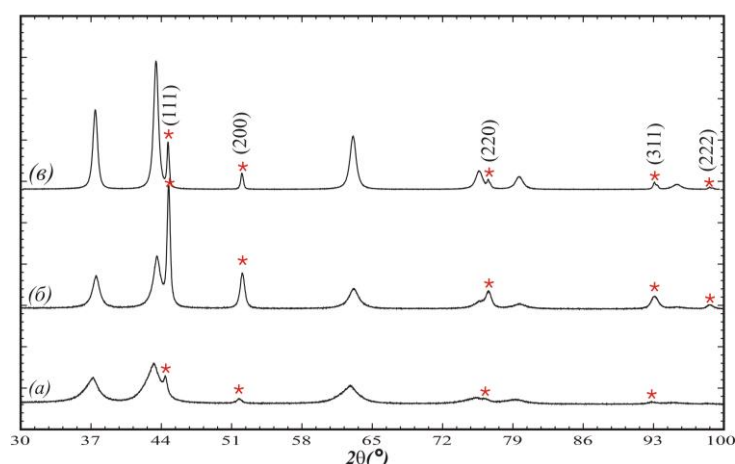


Рис. 13. Дифрактограми отримані після нагрівання $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$: (а) – в човнику, (б) – тиглі, (в) – після ДТА-ТГ досліду (піки для фази Ni відмічені (*)).

Отримані результати показують, що присутність CO та H_2 в порошок Ni/NiO , запобігає окисненню нікелю: чим більша товщина шару зразка, тим вище вміст Ni в продукті розкладання $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$.

Таблиця 6

Результати уточнення рентгенограм за методом Рітвельда для зразків, отриманих при різних умовах термолізу $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$.

	Фаза	Пр.гр.	a , Å	V , Å ³	Розмір, Å/Напруга, %%	Мас. %
(а)	NiO	<i>Fm-3m</i>	4,18092(17)	73,083(5)	57/103	85,63(2,36)
	Ni	<i>Fm-3m</i>	3,52246(16)	43,706(3)	204/24	14,37(0,37)
(б)	NiO	<i>Fm-3m</i>	4,17764(7)	72,911(2)	99/45	46,15(0,18)
	Ni	<i>Fm-3m</i>	3,52660(5)	43,860(1)	53/25	53,85(0,29)
(в)	NiO	<i>Fm-3m</i>	4,17722(2)	72,889(1)	216/38	81,13(0,20)
	Ni	<i>Fm-3m</i>	3,52449(2)	43,781(2)	637/4	18,87(0,06)

Форміат срібла(I) є нестабільною сполукою, процес розпаду розпочинається самовільно на повітрі при кімнатній температурі, з утворенням фази металічного срібла. Процес розпаду форміату срібла(I) був досліджений експериментально, використовуючи порошковий рентгенівський аналіз. Серія отриманих рентгенограм від свіжо отриманого форміату срібла(I), показана на Рис. 14. Лінії срібла на першій рентгенограмі досить слабкі, загальна дифракційна картина відповідає фазі форміату срібла. Далі можна спостерігати збільшення інтенсивності ліній фази металічного срібла на кожному наступному етапі. Остання рентгенограма повністю відповідає фазі Ag.

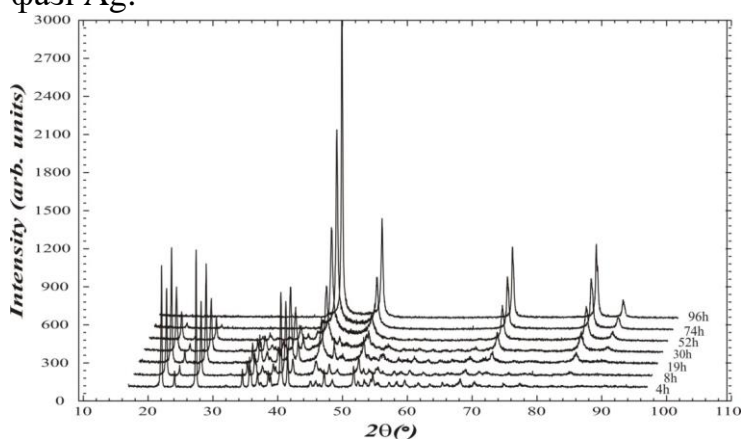
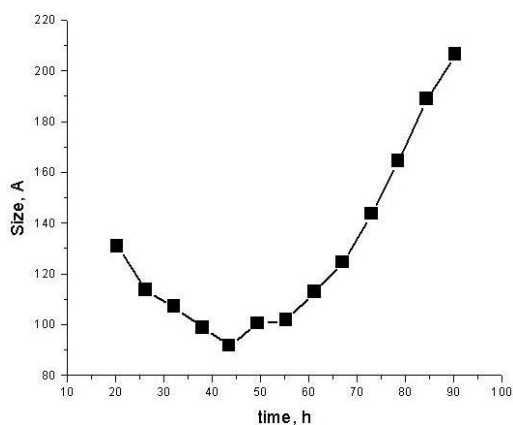
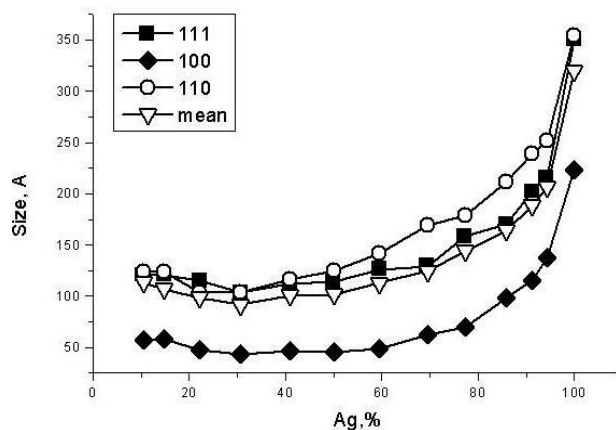


Рис. 14. Рентгенограми розпаду AgHCO_2

Для кожної рентгенограми отриманої під час розпаду форміату срібла(I) були проведені розрахунки за методом Рітвельда з урахуванням анізотропного уширення ліній. Отримані результати були використані для побудови діаграм, які демонструють залежність розміру утворених частинок Ag від часу та анізотропності розміру частинок металу від відсоткового вмісту фази срібла в об'ємі зразка (Рис. 15, 16).



(a)



(б)

Рис. 15. Залежність (а) розміру утворених частинок металу з часом розпаду, (б) анізотропного розміру частинок Ag від вмісту металічної фази в об'ємі зразка.

Видно, що ядра металічної фази утворюються на початковій стадії розпаду. Середній розмір цих ядер зменшується з часом від 130Å на початку до $\sim 50\text{Å}$ після 42 годин розкладання. Це можна пояснити зменшенням вмісту форміату в зразку, при цьому частинки металу, що утворюються, розділені частинками матриці, і це ускладнює їх дифузію за кімнатної температури. Далі, після розпаду приблизно половини солі, ця перешкода зникає і коалесценція частинок срібла стає можливою, що призводить до збільшення їх розміру. Отримані частинки срібла мають різні розміри в різних кристалографічних площинах (анізотропія розміру частинок).

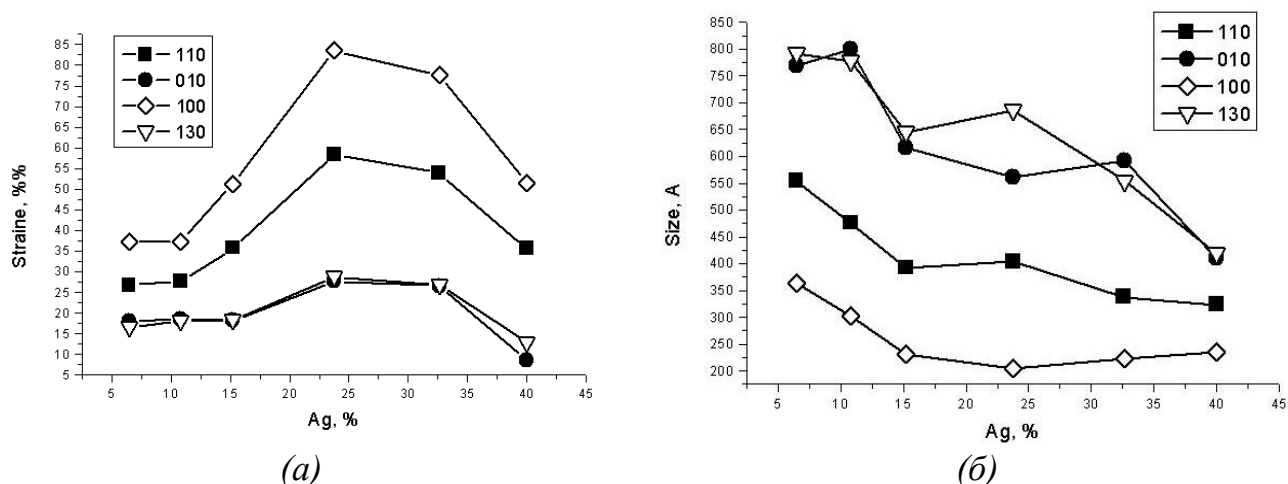


Рис. 16. Мікрокристалічні ефекти в матриці AgHCO₂ (а)-мікронапруга (б)-анізотропія розміру.

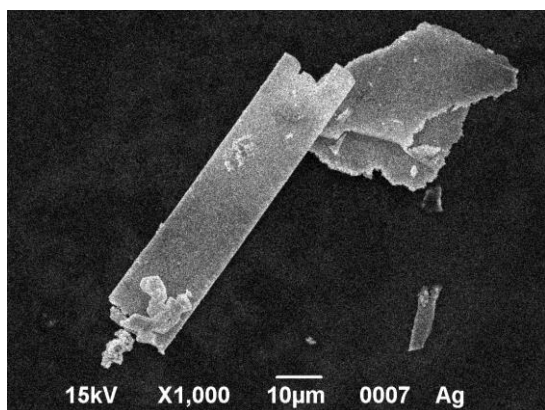


Рис. 17. РЕМ знімок металічного срібла, утвореного внаслідок розпаду AgHCO₂

Для координатної площини срібла (100) середній розмір є істотно меншим, ніж у інших кристалографічних площинах (50 та ~120Å, відповідно). Аналіз мікроструктури матриці (Рис. 16) свідчить, що в вихідному форміаті площина (100) характеризується найбільшими мікродоформациями та найменшим середнім розміром частинок, тобто при розпаді саме в цій площині протікають найбільші руйнування матриці, а також дифузія кластерів, що призводить до формування металічного срібла. Утворені металічні частинки мають пластинчастий габітус, що підтверджується РЕМ-знімками срібла, отриманого розпадом форміату (Рис. 17).

ВИСНОВКИ

Комплексне рентгеноструктурне дослідження вивчених у роботі речовин дозволило визначити невідомі структури отриманих сполук та установити їх структурні особливості, що поверхнево описані в літературі, а також дослідити перебіг реакцій термолізу цих сполук та встановити зв'язок між структурами вихідної солі та кінцевого продукту.

1. Гідрати оксалатів марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), та кадмію(II) на першій стадії розкладання при нагрівання втрачають воду при 350–450К, утворення проміжних продуктів (безводні солі), та друга – розкладання проміжних продуктів до утворення дисперсної фази металу та/або оксиду металу при 650–700К на повітрі. Кінцевими продуктами термолізу за результатами PCA є MnC₂O₄·2H₂O – Mn₂O₃ (з утворенням аморфної речовини на першій стадії), для CdC₂O₄·3H₂O – CdO, NiC₂O₄·2H₂O – NiO, CoC₂O₄·2H₂O – Co₃O₄, Ni(HCO₂)₂·2H₂O – суміш Ni/NiO, AgHCO₂ – Ag. Знайдено, що співвідношення метал/оксид металу в продуктах термолізу форміату нікелю(II), за умови доступу повітря, може бути різним і

залежить від товщини шару зразка. Якщо термоліз протікає в тонкому шарі, нікель міститься в кінцевому продукті в незначній кількості.

2. Встановлено, що дигідрат оксалату марганцю(II) існує в трьох поліморфних модифікаціях при розпаді $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – дві в просторовій групі $C2/c$ (α' та α'' -модифікація) і одна в $P2_1$ (β -модифікація) мають майже однаковий структурний мотив – металоксалатні ланцюжки з октаедричною координацією атома металу, в яких оксалат-іони знаходяться в екваторіальній площині та молекули води в аксіальних позиціях. Різниця в структурі модифікацій забезпечується різним розташуванням ланцюжків відносно елементів симетрії та один одного.

3. Знайдено нову γ -модифікацію безводних оксалатів КЧ=7, пр.гр. *Rmna* γ - MnC_2O_4 та γ - CdC_2O_4 , яка утворюється при термолізі гідратів, є метастабільною, не щільноупакованою та має нижче значення густини порівняно з відомими модифікаціями. Доведено, що для γ - CdC_2O_4 можливий поліморфний перехід γ - $\text{CdC}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta$ - CdC_2O_4 при нагріванні з надлишком щавлевої кислоти або під час старіння.

4. Структурно охарактеризовано β -модифікацію безводних оксалатів КЧ=6, пр.гр. $P2_1/n$ β - NiC_2O_4 та β - CoC_2O_4 , отриману термолізом відповідних дигідратів. Доведено, що, всупереч літературним даним, ця модифікація може бути розупорядкованою, якщо вихідний дигідрат був розупорядкованим.

5. Розроблено та апробовано модель урахування розупорядкованості, що спостерігається в порошкових зразках оксалатів, яка дозволяє застосовувати метод Рітвельда для кількісних розрахунків цих об'єктів. Алгоритм розрахунків полягає в пошуку вектора зміщення базисних атомів структури та подальшому уточненні як цього вектора, так і частки зміщених атомів. Розроблена модель застосована як для гідратів, так і для безводних оксалатів перехідних металів.

6. Встановлено зв'язок між структурою вихідною солі та будовою продуктів термолізу: (1) проявляється в тому, що γ -модифікація MnC_2O_4 та CdC_2O_4 утворюється тільки внаслідок термічного розкладання гідратів, а при використанні інших способів або прекурсорів утворюються інші модифікації; (2) в безводних оксалатах Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} розупорядкування спостерігається тому, що вихідні гідрати є розупорядкованими; (3) морфологія металічних частинок, що утворюються при спонтанному розпаді AgHCO_2 , визначається структурою вихідної матриці солі. В останньому випадку перебіг процесу розпаду супроводжується виникненням значних мікродеформацій у кристалографічних площинах (100) і подальшою дифузиею кластерів Ag_2^{2+} у цих площинах, що призводить до утворення плоских наночастинок Ag з нетиповою для гцк-металів морфологією, площиною росту для яких є кристалографічна площина (100) кубічного срібла, яка не є найбільше щільноупакованою.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Puzan A. N. Structure and decomposition of silver formate $\text{Ag}(\text{HCO}_2)$ / A. N. Puzan, V. N. Baumer, P. V. Mateychenko // Journal of Solid State Chemistry. – 2017. – Vol. 246. – P. 264–268. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачко отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

2. Polymorphism of anhydrous cadmium oxalate CdC_2O_4 / A. N. Puzan, V.N. Baumer, V. V. Vashchenko, D. S. Sofronov // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol.

726. – P. 751–756. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою виконано синтез, рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

3. Puzan A. N. Novel modification of anhydrous transition metal oxalates from powder diffraction / A. N. Puzan, V. N. Baumer, P. V. Mateychenko // Acta Cryst. C – 2017. – Vol. 73, № 11. – P. 911–916. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, проведений розрахунок отриманих рентгенограм, підготовлено статтю до друку.*

4. Structure disordering and thermal decomposition of manganese oxalate dihydrate $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ / A. N. Puzan, V. N. Baumer, D. V. Lisovytskiy, P. V. Mateychenko // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – Vol. 260. – P. 87–94. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено статтю до друку.*

5. Structure transformations in nickel oxalate dihydrate $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ and nickel formate dihydrate $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ during thermal decomposition / A.N. Puzan, V.N.Baumer, D.V. Lisovytskiy, P.V. Mateychenko // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – Vol. 266. – P. 133–142. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

6. Пузан А. Н. Исследование структуры карбоната марганца, оксалата марганца и продуктов их термолитиза / А. Н. Пузан, В. Н. Баумер // «Хімічні Каразінські читання – 2011» : III Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-21 квітня 2011 р. : Тези доп. – Харків, 2011. – С. 26. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

7. Пузан А. Н. Рентгеноструктурное исследование оксалата марганца и продуктов его термолитиза / А. Н. Пузан // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 квітня 2012 р. : Тези доп. – Харків, 2012. – С.57. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

8. Пузан А. Н. Структура α -модификации безводных оксалатов переходных металлов / А. Н. Пузан, В. Н. Баумер // «Хімічні Каразінські читання-2012» : IV Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 23-26 квітня 2012 р. : Тези доп. – Харків, 2012. – С.64. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено усну доповідь.*

9. Пузан А. Н. Исследование полиморфизма безводных оксалатов марганца и кадмия / А. Н. Пузан, В. Н. Баумер, В. В. Ващенко // «Хімічні Каразінські читання-2013» : V Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 22-25 квітня 2013 р. : Тези доп. – Харків, 2013. – С. 58-59. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

10. Пузан А. М. Дослідження кристалічної структури оксалатів марганцю та кадмію і продуктів їх термолізу / А. М. Пузан, В. М. Баумер, Д. В. Лісовицький // «Львівські хімічні читання – 2013»: XIV наукова конференція, 26-29 травня 2013 р. : Тези доп. – Львів, 2013. – С. У22. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено усну доповідь.*

11. Пузан А. Н. Кристаллическая структура безводных формиатов свинца и серебра / А. Н. Пузан, В. Н. Баумер // XIX Українська конференція з неорганічної хімії, 7-11 вересня 2014 р. : Тези доп. – Одеса, 2014. – С. 183. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

12. Puzan A. Anhydrous silver and lead formate: crystal structure and decomposition / A. Puzan, V. Baumer, I. Zatonvskiy // VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, 1-4 June 2015 : abstracts – Toulouse (France), 2015. – С. 86. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.*

13. Пузан А. Поліморфні модифікації безводних оксалатів марганцю (MnC_2O_4) та кадмію (CdC_2O_4) / А. Пузан, В. Баумер // «Львівські хімічні читання – 2017»: XVI наукова конференція, 28-31 травня 2017 р. : Тези доп. – Львів, 2017. – С. Н61. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.*

14. Puzan A. Novel crystal modification of anhydrous MnC_2O_4 and CdC_2O_4 / A. Puzan, V. Baumer // IXth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, 4-9 June 2017: abstracts – Kyiv (Ukraine), 2017. – С. 222. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.*

АНОТАЦІЯ

Шапошник А.М. Закономірності процесів утворення та структурні особливості оксалатів $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M=Mn, Co, Ni, Cd$), формиатів $M(HCO_2)_n$ ($M=Ag, Ni$) та продуктів їх термолізу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія». – Харківській національний університет імені В.Н. Каразіна МОН України, Харків, 2019.

Дисертація присвячена дослідженню як нових структур так і структурних особливостей уже відомих з літератури гідратів і безводних оксалатів та формиатів перехідних металів за допомогою сучасних методів рентгеноструктурного аналізу з використанням даних растрової електронної мікроскопії та термогравіметричного аналізу.

Отримано структурні дані для трьох поліморфних модифікацій дигідрату оксалату марганцю(II) α' , α'' та β -модифікація, що утворюються одночасно при самочинному розпаді кристалів тригідрату оксалату марганцю(II).

Дослідженням порошкових зразків дигідратів оксалатів марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II) встановлено, що їх структура є розупорядкованою. Запропоновано модель розупорядкування для розрахунків, яку можна

використовувати і для схожих сполук, оскільки існуюча модель OD-структур неприйнятна для використання в методі Рітвельда.

За даними порошкових рентгенограм знайдено нову поліморфну модифікацію безводних оксалатів марганцю(II) та кадмію(II) (γ - MnC_2O_4 та γ - CdC_2O_4), яка утворюється при термолізі гідратів, є метастабільною, не щільноупакованою та має нижче значення густини порівняно з відомими модифікаціями.

Для безводних оксалатів нікелю(II) та кобальту(II) визначено структуру β -модифікації, яка є продуктом термолізу відповідних гідратів. Показано, що розупорядкованість структури зберігається при термолізі, і тому β -модифікація може бути розупорядкованою, всупереч існуючим літературним даним.

Визначено структуру формиату срібла(I), особливістю якої є утворення кластерів $Ag-Ag=2,919\text{\AA}$, що спостерігаються і в інших сполуках даного металу. Аналізом структури цієї нестабільної сполуки показано, що її спонтанний розпад за кімнатної температури призводить до утворення пластівчастих наночастинок металічного срібла.

Ключові слова: кристалічна структура, поліморфізм, розупорядкованість, термічне розкладання, оксалат марганцю, оксалат кадмію, оксалат нікелю, формиат срібла.

АННОТАЦИЯ

Шапошник А.Н. Закономерности процессов образования и структурные особенности оксалатов $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M=Mn, Co, Ni, Cd$), формиатов $M(HCO_2)_n$ ($M=Ag, Ni$) та продуктів їх термоліза. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия». Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина МОН Украины, Харьков, 2019.

Диссертация посвящена исследованию, как новых структур, так и структурных особенностей уже известных из литературы гидратов и безводных оксалатов и формиатов переходных металлов с помощью современных методов рентгеноструктурного анализа с использованием данных растровой электронной микроскопии и термогравиметрического анализа.

Получены структурные данные для трех полиморфных модификаций дигидрата оксалата марганца(II) α' , α'' и β -модификация, образуются одновременно при самопроизвольном распаде кристаллов тригидрата оксалата марганца(II).

Исследованием порошковых образцов дигидратов оксалатов марганца(II), кобальта(II) и никеля(II) установлено, что их структура является разупорядоченной. Предложена модель разупорядочения для расчетов, которую можно использовать и для подобных соединений, поскольку существующая модель OD-структур неприемлема для использования в методе Ритвельда.

По данным порошковых рентгенограмм найдена новая полиморфная модификация безводных оксалатов марганца(II) и кадмия(II) (γ - MnC_2O_4 и γ - CdC_2O_4), которая образуется при термолізе гидратов, является метастабільною, не плотноупакованою и имеет значения плотности ниже по сравнению с известными модифікаціями.

Для безводных оксалатов никеля(II) и кобальта(II) определена структура β -модифікації, которая является продуктом термоліза соответствующих гидратов. Показано, что разупорядоченность структуры сохраняется при термолізе, и поэтому

β -модификация может быть разупорядоченной, вопреки существующим литературным данным.

Определена структура формиата серебра(I), особенностью которой является образование кластеров $\text{Ag-Ag} = 2,919\text{\AA}$, что наблюдаются и в других соединениях данного металла. Анализом структуры этого нестабильного соединения показано, что ее спонтанный распад при комнатной температуре приводит к образованию слоистых наночастиц металлического серебра.

Ключевые слова: кристаллическая структура, полиморфизм, разупорядоченность, термическое разложение, оксалат марганца, оксалат кадмия, оксалат никеля, формиат серебра.

ABSTRACT

Shaposhnyk A.N. Patterns of formation processes and structural features of oxalates $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn,Co,Ni,Cd}$), formates $\text{M}(\text{HCO}_2)_n$ ($\text{M}=\text{Ag,Ni}$) and products of their thermal decomposition. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry, speciality 02.00.04 – «physical chemistry». V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The thesis is devoted to the study of new structures as well as structural features of hydrates, anhydrous oxalates and transition metal formates already known from the literature using modern X-ray diffraction methods using data from scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis.

Structural data of three polymorphic α' , α'' and β -modifications of manganese(II) oxalate dihydrate were obtained, which were formed simultaneously during the spontaneous decomposition of manganese(II) oxalate trihydrate crystals.

Study of powder samples of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) oxalate dihydrates showed that their structure is disordered. The model of disordering is proposed for calculations and can be used for similar compounds, whereas the existing model of OD-structures is unacceptable for use in the Rietveld method.

A new polymorphic modification of anhydrous manganese(II) and cadmium(II) oxalate ($\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_4$ and $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$) was obtained from powder X-ray diffraction data which was formed from thermal decomposition of hydrates and found to be metastable, not densely packed, and to have lower values of density than those of the known modifications.

Structure of the β -modification of anhydrous nickel(II) and cobalt(II) oxalates was determined, which were obtained by thermal decomposition of corresponding hydrates. It was shown that the disordering of the structure was preserved during thermal decomposition, and therefore the β -modification can be disordered, contrary to the existing literature data.

Crystal structure of the silver(I) formate has been determined whose feature is the formation of $\text{Ag-Ag} = 2.919\text{\AA}$ clusters, which are also observed in other compounds of this metal. An analysis of this unstable compound structure has shown that its spontaneous decomposition at room temperature leads to the formation of layered metallic silver nanoparticles.

Key words: crystal structure, polymorphism, disordering, thermal decomposition, manganese oxalate, cadmium oxalate, nickel oxalate, silver formate.