

Михайлов Василий Игоревич

**Получение и физико-химические свойства материалов на основе
нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III)**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Кривошапкин Павел Васильевич

Сыктывкар – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Кривошапкин Павел Васильевич
кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией ультрадисперсных систем ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Официальные оппоненты: Авдин Вячеслав Викторович
доктор химических наук, профессор, декан химического факультета Южно-Уральского государственного университета

Голубева Ольга Юрьевна
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория исследования наноструктур ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Защита состоится «06» декабря 2016 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. адм. Макарова, д. 2.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. адм. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>.

Автореферат разослан «___» октября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Работа направлена на решение фундаментальной задачи синтеза и исследования высокодисперсных систем оксидов алюминия и железа (III) для создания наноструктурированных материалов различной морфологии с заданными свойствами.

Благодаря уникальным свойствам материалов в наноструктурном состоянии, они имеют широкое применение в промышленности, информационных технологиях, биотехнологиях и медицине. Особый интерес вызывают композиционные наноматериалы, обладающие новыми свойствами, которых нет ни у одного из компонентов в отдельности. Вследствие широкого развития промышленности и технологий разработка наноструктурированных композиционных материалов с новыми или улучшенными свойствами является актуальной задачей. Достаточно часто такие материалы, благодаря высокоразвитой поверхности, используются в качестве адсорбентов и катализаторов.

Наиболее перспективными для получения композиционных наноматериалов являются методы «мягкой» химии – золь-гель и гидротермальный. Данные подходы являются относительно простыми и позволяют контролировать состав, дисперсность, размер и морфологию частиц, а, следовательно, и свойства конечных продуктов. При использовании композиционных материалов в промышленных масштабах помимо высокой эффективности важным фактором является стоимость продукта. Снижение стоимости может быть осуществлено путем использования недорогих прекурсоров, «мягких» методов синтеза и отказа от органических растворителей в пользу водных систем. Актуальной задачей является также синтез агрегативно-устойчивых золей, что является необходимым условием при получении новых наноматериалов с воспроизводимыми свойствами.

В данной работе выбор системы «оксид алюминия – оксид железа» основан на: 1) способности образовывать устойчивые золи в водной среде, 2) известных каталитических и сорбционных свойствах композитов данного состава, полученных методом пропитки оксида алюминия в растворах солей железа, 3) низкой стоимости и высокой доступности прекурсоров вследствие широкой распространенности элементов, 4) слабой изученности или отсутствии данных о свойствах композиционных материалов различных форм состава оксид алюминия – оксид железа, полученных с использованием золь-гель метода.

Степень разработанности тематики. В связи с широкой областью применения отдельных оксидов и гидроксидов алюминия или железа в литературе имеется большое количество работ, посвященных их синтезу и исследованию (включая золь-гель и гидротермальный методы). Имеется также множество работ, в которых композиция $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получена путем пропитки различных форм оксида алюминия в растворах солей железа с последующим обжигом, а также путем соосаждения из растворов. В то же время, работы по гидротермальному и золь-гель синтезу композиционных порошков данного состава достаточно редки.

При наличии исследований, посвященных тонким пленкам, работы по получению композитных микроразмерных пленок на основе оксидов алюминия и железа (III) встречаются редко. Отсутствуют также исследования по получению волокон композиционного состава на основе оксидов алюминия и железа темплатным методом.

Цель работы – исследование физико-химических свойств композиционных материалов в виде порошков, волокон и пленок на основе оксидов алюминия и железа (III), полученных с использованием золь-гель, гидротермального и темплатного методов.

Основные задачи работы:

1. Разработка методов получения порошков состава оксид алюминия – оксид железа (III) золь-гель, гидротермальным методом и их комбинацией.
2. Разработка метода получения волокон на основе оксидов алюминия и железа с использованием волокнистой целлюлозы в качестве темплата;
3. Разработка метода получения мезопористых композиционных пленок с использованием водорастворимого пленкообразующего полимера;
4. Физико-химический анализ состава, морфологии, структуры и термических свойств формирующихся продуктов;
5. Оценка каталитической активности индивидуальных и композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа в модельной реакции разложения пероксида водорода;
6. Изучение сорбционных свойств композиционных материалов по отношению к токсичным соединениям Cr(VI);
7. Исследование взаимодействия частиц в дисперсных системах, процессов формирования оксидных фаз и взаимного влияния компонентов на состав и свойства материалов.

Научная новизна.

- Впервые комбинацией золь-гель и гидротермального методов получены и комплексно исследованы композиционные порошки оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III), обладающие повышенной сорбционной емкостью по отношению к высокотоксичным соединениям Cr(VI);

- Впервые сочетанием золь-гель и темплатного методов получены и исследованы композиционные волокна на основе оксидов алюминия и железа (III). Предложен механизм, описывающий формирование волокон или трубок в нейтральной или кислой дисперсионной среде, соответственно;

- Впервые с использованием совместных золь гидроксидов металлов получены и комплексно исследованы мезопористые композиционные пленки на основе оксидов алюминия и железа (III). Установлено, что в результате обжига композиций $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Fe}(\text{OH})_3$ -поливиниловый спирт при 700 °С происходит формирование наноструктурированных алюмооксидных пленок толщиной 7-10 мкм с равномерным распределением наночастиц оксида железа (III). Показана возможность варьирования текстурных, каталитических и оптических свойств в зависимости от состава.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая значимость работы заключается в описании механизмов формирования композиционных материалов с различной морфологией в зависимости от вида прекурсора и природы поверхности компонентов. Описанные механизмы позволяют адаптировать используемые подходы для получения материалов подобной морфологии на основе других оксидов.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования оксидных порошков, волокон и пленок в качестве каталитически и сорбционно-активных материалов для водоочистки (каталитическое разложение пероксида водорода и органических загрязнителей, сорбция соединений тяжелых металлов). Наноструктурированные пленки с варьируемыми оптическими и текстурными характеристиками могут быть использованы как составляющие оптических устройств и в качестве селективных мембранно-каталитических систем.

Положения, выносимые на защиту.

Методики получения композиционных порошков, волокон и пленок оксидов алюминия и железа (III) с использованием комбинированных подходов на основе золь-гель, гидротермального и темплатного методов.

Результаты изучения свойств высокодисперсных порошков, получаемых гидротермальным методом с использованием золь-гелей гидроксидов алюминия и железа с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]>1$ и обладающих высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью по отношению к анионным формам Cr(VI).

Механизм формирования материалов волокнистой и трубчатой формы, основанный на электростатическом взаимодействии наночастиц гидроксидов металлов и полимерного темплата. Композиционные материалы, полученные золь-гель методом с использованием целлюлозных волокон в качестве темплата, сохраняют волокнистую морфологию.

Результаты сравнения текстурных, каталитических и оптических характеристик композиционных алюмооксидных пленок, содержащих наноразмерные частицы оксида железа (III). Мезопористые композиционные пленки имеют равномерное распределение элементов в образце и обладают варьируемыми свойствами. Благодаря квантово-размерному эффекту пленки проявляют варьируемые оптические характеристики.

Результаты сравнения текстурных, каталитических и сорбционных характеристик композиционных материалов различной формы на основе оксидов алюминия и железа (III).

Степень достоверности полученных результатов.

Достоверность результатов обеспечена использованием современного научного оборудования и физико-химических методов анализа, известных и аттестованных методов определения содержания компонентов, непротиворечивостью экспериментально полученных результатов фундаментальным научным представлениям в данной области и воспроизводимостью данных.

Личный вклад автора заключается в синтезе всех образцов, изучении характеристик и свойств полученных материалов комплексом физико-химических

методов исследования. Постановка эксперимента и интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (№ Гос. Рег. 01201260994). Работа поддержана грантами РФФИ № 12-03-31272 мол_а «Новые подходы к синтезу материалов на основе оксида алюминия различной морфологии, модифицированного оксидом железа» (исполнитель), № 13-03-90732 мол_рф_нр «Новый подход к синтезу композиционных нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) гидротермальным методом» (руководитель), № 14-33-50702 мол_рф_нр «Исследование композиционных нанодисперсных оксидов алюминия и железа, полученных гидротермально-микроволновым и золь-гель методом» (исполнитель), № 16-33-00066 мол_а «Роль наноразмерных частиц гидроксидов алюминия и железа при формировании высокоэффективных композиционных сорбентов в гидротермальных условиях» (руководитель), программой У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 3597ГУ2/2014, «Разработка пористых керамических материалов на основе природного сырья Республики Коми», программой инициативных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Учреждении Российской академии наук Уральском отделении РАН № 12-У-3-1014 «Керамические мембраны асимметричного типа на основе волокнистой формы оксида алюминия» (исполнитель), программой фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН, государственных академий наук России, национальных академий наук стран СНГ и отраслевых академий и финансируемых из средств Уральского отделения РАН № 12-С-3-1019 «Мембранно-каталитические системы на основе модифицированной пористой керамики» (исполнитель), а также грантами поддержки поездок аспирантов и молодых ученых УрО РАН для участия в научных конференциях (13-3-ТГ-288 и 14-3-ТГ-384).

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы доложены на 4 региональных, 16 всероссийских и 3 международных конференциях в устных докладах и стендовых сообщениях: VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 2014); III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель 2014» (Суздаль, 2014); Четвертая международная конференция стран СНГ «Золь-гель-2016» (Ереван, 2016); XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2011); Всероссийский фестиваль науки, Сыктывкар (2012); VI и VII Всероссийские конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев», (Санкт-Петербург, 2012, 2013); II, IV-VI Всероссийские молодежные научные конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2012, 2014-2016); II Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь

и наука на севере» (Сыктывкар, 2013); VIII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2013, 2016); Российская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» (Санкт-Петербург, 2013); Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2014)» (Сыктывкар, 2014); XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); 23-й научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (Сыктывкар, 2014); Национальная молодежная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования» (Москва, 2015); Коми республиканские научные конференции студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2012, 2015); III Республиканский молодежный инновационный конвент «Молодежь — будущему Республики Коми» (Ухта, 2013); Региональный межвузовский круглый стол «Актуальные проблемы химии, технологии и экологии растительного сырья» (Сыктывкар, 2012).

Структура диссертации.

Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков, 15 таблиц и 18 формул. Список литературы включает 213 наименований. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор литературных данных по теме исследования. В **разделе 1.1** описаны особенности строения и фазовые переходы известных гидроксидов и оксидов алюминия и железа. Приведены данные по изучению фазового равновесия двухкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Раздел 1.2** посвящен описанию особенностей гидролиза неорганических солей алюминия и железа (III), а также классическому и обобщенному подходам к теории устойчивости ДЛФО. В **разделе 1.3** описаны методы получения и области применения материалов в виде порошков, волокон и пленок на основе оксидов алюминия и железа (III). Особое внимание уделено золь-гель и гидротермальному способам синтеза. Отмечено, что несмотря на широкое распространение работ по получению материалов на основе чистых оксидов алюминия и железа, исследований, посвященных изучению волокон и пленок состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ крайне мало.

Глава 2 содержит описание методов синтеза волокон, пленок и порошков оксидов алюминия и железа (III) с использованием золь-гель, гидротермального и

темплатного подходов. Приведены методы исследования свойств полученных материалов.

Золи гидроксидов алюминия и железа (III) получали контролируемым гидролизом хлоридов соответствующих металлов раствором аммиака. Золь гидроксида железа (III) также получали путем добавления раствора хлорида железа (III) к кипящей воде (метод Крекке). Диализ золь проводили с использованием полупроницаемой мембраны из регенерированной целлюлозы Cellu Sep.

Композиционные порошки оксидов алюминия и железа (III) получали с использованием золь-гель и гидротермального метода. Во-первых, порошки получали путем выпаривания смешанных в рассчитанных пропорциях золь гидроксидов алюминия и железа (III) с последующей сушкой (60 °C), перетиранием и обжигом (700 °C). Во-вторых, готовили три серии водных растворов хлоридов алюминия и железа (III) с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$. Первую серию оставляли в виде растворов, в растворах второй серии дополнительно растворяли стехиометрическое количество карбамида, с использованием третьей серии получали совместные золи гидроксидов алюминия и железа (III). Гидротермальную обработку трех систем проводили при температуре 160 °C в течение 24 часов.

Композиционные оксидные волокна получали путем пропитки волокнистой хлопковой целлюлозы в совместных очищенных от электролитов золь гидроксидов алюминия и железа (III). Полученные данным образом композиции высушивали при комнатной температуре и обжигали в муфельной печи по разработанному по результатам синхронного термического анализа (СТА) температурному режиму до температуры 700 и 1200 °C с изотермическими выдержками при наблюдающихся термических эффектах.

Наноструктурированные пленки получали путем отливки на чашки Петри композиций, содержащих наночастицы гидроксидов алюминия и железа (III) и водорастворимый полимер – поливиниловый спирт (ПВС). По окончании высушивания полимерные пленки обжигали при температуре 700 °C в течение 1 ч по разработанному по результатам СТА температурному режиму.

В диссертационной работе определение гидродинамического диаметра частиц проводили методом динамического рассеяния света (ДРС), электрокинетического потенциала – методом микроэлектрофореза. Для исследования фазового и элементного состава образцов использованы методы рентгеновской дифракции и энергодисперсионного микроанализа. Для исследования микроструктуры применяли методы сканирующей электронной (СЭМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Исследование термических характеристик продуктов проводили методом совмещенного термического анализа (СТА). Текстульные характеристики (удельная поверхность, размер пор) изучали методом низкотемпературной физической адсорбции азота и ртутной порометрии. Анализ степени окисления и локальной атомной структуры около поглощающего атома (Fe) в пленках проводили методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES). Каталитические, сорбционные

свойства продуктов и оптические свойства пленок изучали с использованием оптической спектроскопии.

Третья глава посвящена исследованию физико-химических, каталитических и сорбционных свойств материалов на основе оксидов алюминия и железа (III). В **разделе 3.1** представлены результаты исследования синтезированных золь-гель методом порошкообразных образцов, содержащих оксид алюминия и 2-20 % масс. оксида железа (III). С использованием экспериментально определенных характеристик золь (электрокинетического потенциала и гидродинамического диаметра частиц) проведен расчет кривых парного взаимодействия для золь гидроксидов алюминия и железа до и после диализа по классической и обобщенной (с учетом структурной составляющей) теории ДЛФО (Дерягин-Ландау-Фервей-Овербек). Показано, что как отдельные, так и совместные золи являются агрегативно устойчивыми (рис. 1).

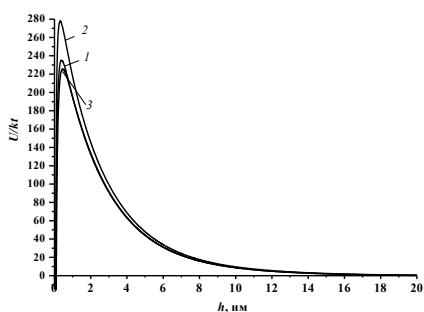


Рисунок 1 – Энергия парного взаимодействия частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (3) в золях после диализа без учета структурной составляющей.

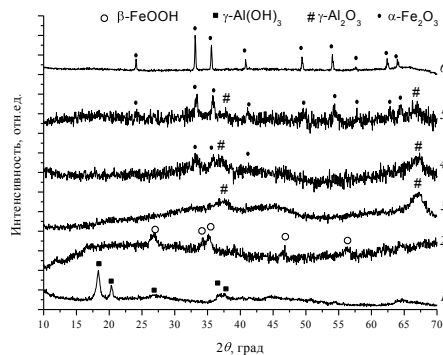


Рисунок 2 – Дифрактограммы порошков, обожженных при температуре 60 (1, 2) и 700 °C (3-6) (1 – Al_2O_3 , 2, 6 – Fe_2O_3 , 3 – Al_2O_3 -2% Fe_2O_3 , 4 – Al_2O_3 -10% Fe_2O_3 , 5 – Al_2O_3 -20% Fe_2O_3).

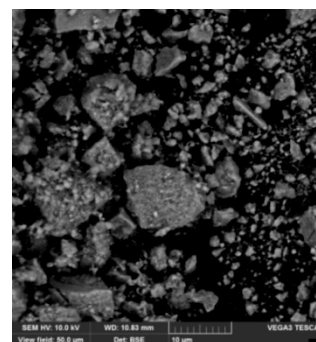


Рисунок 3 – Микрофотография СЭМ порошка Al_2O_3 -20% Fe_2O_3 , обожженного при температуре 700 °C.

В результате высушивания золь при 60 °C с дальнейшим обжигом при 700 °C происходит формирование порошков, состоящих из слабокристаллизованного γ - Al_2O_3 и гематита (α - Fe_2O_3); рефлексы последнего проявляются на дифрактограммах, начиная с содержания оксида железа 10 % масс. (рис. 2). Установлено, что полученные порошкообразные образцы представляют собой агрегаты наночастиц размером до 10 мкм (рис. 3). Отмечено первоначальное увеличение удельной поверхности с увеличением содержания оксида железа до 10 % (с 143 м²/г для Al_2O_3 до 166 м²/г для Al_2O_3 -10% Fe_2O_3); с дальнейшим увеличением Fe_2O_3 происходит ее уменьшение. Первоначальное увеличение удельной поверхности можно связать с увеличением дисперсности частиц γ - Al_2O_3 , а дальнейшее снижение – с более высокой плотностью α - Fe_2O_3 по сравнению с γ - Al_2O_3 .

В **разделе 3.2** представлены результаты исследования композиционных порошков на основе оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III), полученных с использованием гидротермального подхода. Показано, что при гидротермальной обработке растворов солей AlCl_3 и FeCl_3 происходит

образование только фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; алюмооксидные фазы не образуются вследствие низких pH растворов (<2.6). Избыточное содержание хлорида алюминия по отношению к хлориду железа привело к увеличению дисперсности продукта и изменению морфологии частиц от капсулярной к цилиндрической (рис. 4). Удельная поверхность продуктов не превышает $11 \text{ м}^2/\text{г}$.

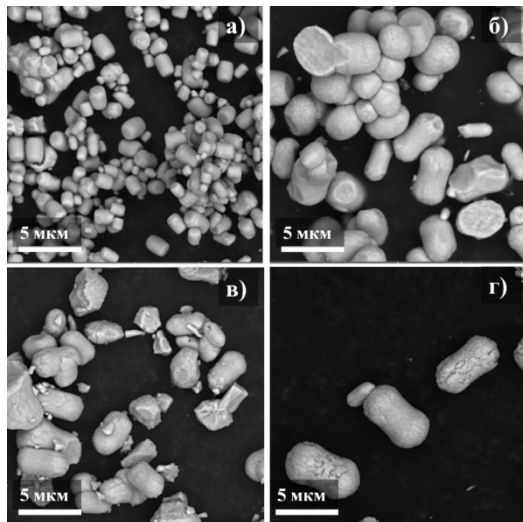


Рисунок 4 – Микрофотографии порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных из растворов с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$: а – 6:1; б – 1:1; в – 1:6, г – 0:1.

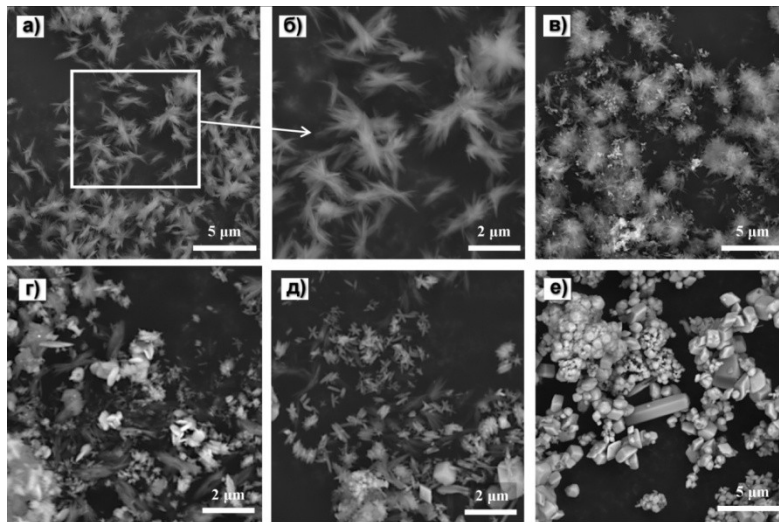


Рисунок 5 – Микрофотографии продуктов, полученных из растворов с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ (а, б – 1:0, в – 6:1, г – 1:1, д – 1:6, е – 0:1).

Добавление карбамида ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) к исходным растворам хлоридов алюминия и железа приводит за счет его разложения к повышению pH в процессе гидротермального синтеза и образованию железо- и алюминий-содержащих фаз. Частицы бемита в образцах представлены сростками пластин толщиной около 50 нм (рис. 5а-в). При $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]=6:1$ происходит формирование мелкодисперсной фазы акаганеита ($\beta\text{-FeOOH}$) (рис. 5в), вследствие чего растет удельная поверхность продукта (табл. 1). При дальнейшем увеличении содержания Fe^{3+} основной фазой в продуктах становится $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и удельная поверхность порошков снижается. Частицы гематита имеют форму ограненных кристаллов (призм) (рис. 5г-е), частицы оксигидроксидов железа – форму стержней и их сростков (рис. 5д). Отмечено, что порошки композиционного состава являются более дисперсными относительно чистых продуктов, а присутствие в них промежуточных фаз (оксигидроксидов железа) говорит о замедлении кристаллизации гематита в присутствии алюминия.

Исследование термических свойств содержащих оксигидроксидные фазы образцов до температуры 1200°C показало наличие на кривых теплового потока

Таблица 1. Удельная поверхность образцов, полученных гидротермальным методом ($\text{м}^2/\text{г}$).

Соотношение $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$	Тип прекурсора	
	Соли + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Соли
1:0	47	206
6:1	52	175
1:1	30	131
1:6	21	1
0:1	2	2

эндоэффекта дегидратации бемита (400-500 °С), эндоэффектов дегидратации оксигидроксидов железа (200-300 °С), а также экзоэффекты кристаллизации корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) при температуре около 1100 °С, которые присутствуют только в железосодержащих образцах. В данном случае частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляют себя как центры кристаллизации корунда вследствие изоморфизма данных структур, в результате чего образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при более низких температурах в присутствии оксида железа. Отмечено, что образцы сохраняют свою морфологию после обжига при 700 °С.

В результате гидротермальной обработки золь с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] \geq 1$ происходит образование высокодисперсных продуктов с более высокой удельной поверхностью по сравнению с порошками, полученными из растворов в присутствии карбамида (табл. 1). С увеличением содержания железа удельная поверхность снижается. При использовании золя гидроксида алюминия происходит формирование рыхлых агломератов, состоящих из наночастиц бемита стержнеобразной формы длиной около 300 нм и толщиной до 10 нм (рис. 6а, б).

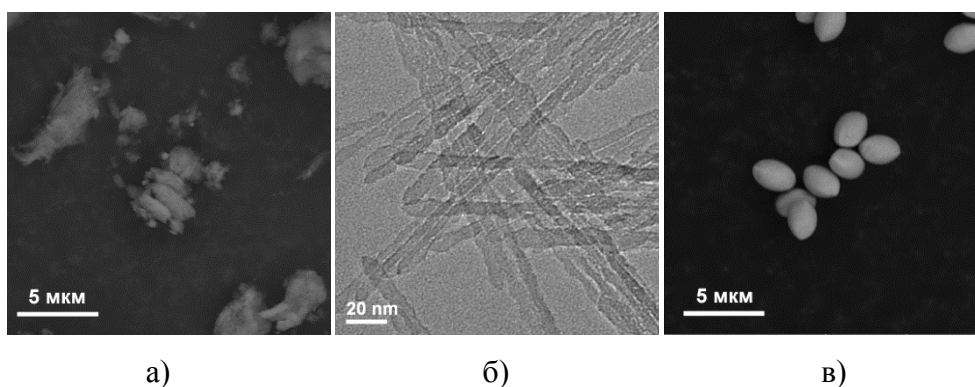


Рисунок 6 – Микрофотографии продуктов, полученных гидротермальной обработкой золь с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ (а, б – 1:0, в – 0:1).

При использовании золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и совместного золя с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]=1:6$ формируется монодисперсный порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, частицы которого имеют эллипсоидную форму (рис. 6в).

В целом, использование золь приводит к более равномерному распределению частиц по размеру. Исследования термического поведения для данных образцов показало смещение максимумов эндоэффекта дегидратации бемита и экзоэффектов кристаллизации корунда в сторону меньших температур, что, по всей видимости, связано с уменьшением размера частиц.

В образцах бемита и гематита, полученных с использованием золь-гель подхода, отмечено явление преимущественной ориентации (текстуры), выраженное в сильном изменении относительных интенсивностей рефлексов на дифрактограммах относительно полученных из растворов солей и литературных данных. Эффект характерен для игольчатых или пластинчатых частиц, поэтому для $\gamma\text{-AlOOH}$ это ожидаемо. В случае $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ данный эффект может быть объяснен поликристаллическим характером эллипсоидных частиц, в которых кристаллиты могут быть упорядоченно упакованы.

Раздел 3.3 посвящен исследованию волокнистых материалов на основе оксидов

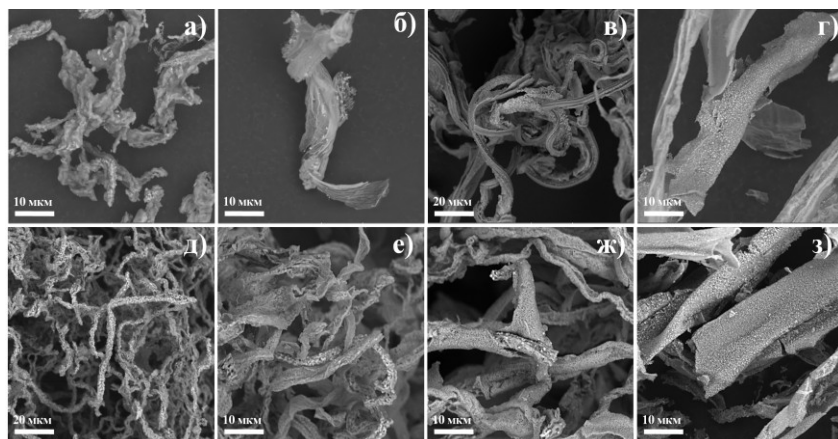


Рисунок 7 – Микрофотографии СЭМ алюмооксидных волокон с содержанием оксида железа (III) 0 % (а, д), 2 % (б, е), 10 % (в, ж) и 20 % (г, з), обожженных при температуре 700 (а-г) и 1200 °С (д-з).

алюминия и железа. Для всех образцов структура, характерная для волокон целлюлозы, сохраняется после термической обработки при 700 (рис. 7а-г) и 1200 °С (рис. 7д-з).

В случае алюмооксидных волокон, содержащих оксид железа, основной фазой при 700 °С, является слабо окристаллизованный γ - Al_2O_3 , а при 1200 °С – корунд (α - Al_2O_3). При этом

фаза α - Fe_2O_3 проявляется на дифрактограммах образцов, обожженных при 700 °С, начиная с 10 % его содержания, а в образцах, обожженных при 1200 °С, с 20 %, что является следствием изоморфного замещения алюминия в структуре корунда на железо. Отмечено резкое снижение удельной поверхности при формировании α - Al_2O_3 . Результаты энергодисперсионного микроанализа показали равномерное распределение элементов в волокне, а состав близок к заданному.

Использование золя гидроксида железа после диализа также приводит к формированию

волокнистых форм гематита (рис. 8г, з), однако ситуация изменяется при использовании золя без диализа, имеющего кислую дисперсионную среду (рН 1.36). В данном случае происходит формирование преимущественно полых трубок,

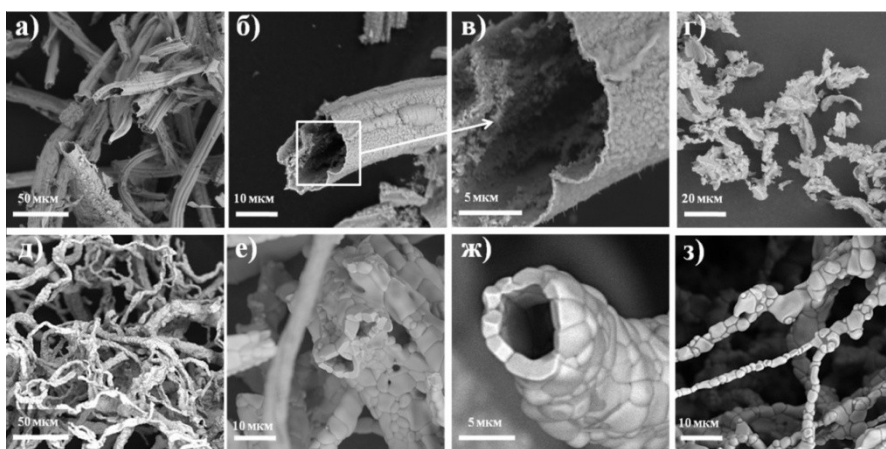


Рисунок 8 – Микрофотографии СЭМ трубок (а-в, д-ж) и волокон (г, з) оксида железа (III), обожженных при температуре 700 (а-г) и 1200 °С (д-з).

полностью повторяющих особенности строения исходного целлюлозного волокна с сохранением их диаметра (рис. 8б-г, е-з). Поверхность трубок, полученных при 700 °С, состоит из наноразмерных частиц оксида железа (рис. 8б-г), в то время как обжиг при температуре 1200 °С приводит к значительному спеканию образца и формированию трубок, состоящих из микроразмерных зерен (рис. 8е-з).

В работе предложен возможный механизм формирования таких материалов на основе электростатического взаимодействия положительно заряженных наночастиц зольей и целлюлозы (рис. 9). Известно, что в водной среде

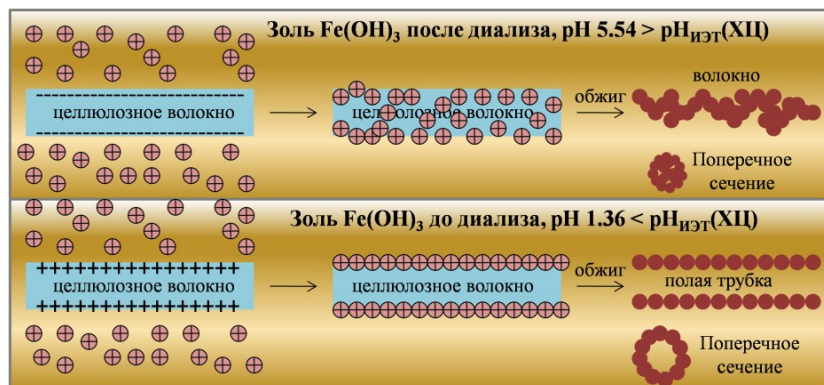


Рисунок 9 – Предполагаемый механизм образования трубок и волокон оксида железа.

целлюлозные волокна имеют отрицательный электрокинетический потенциал, но в сильноокислой среде перезаряжаются. Значение изоэлектрической точки ($pH_{ИЭТ}$) для целлюлозы по разным данным находится в интервале pH 1.5-3.5. В связи с этим при использовании золя после диализа (с $pH > pH_{ИЭТ}(ХЦ)$) вследствие электростатического притяжения частицы золя могут как закрепляться на поверхности, так и проникать вглубь волокна. Использование золя с сильноокислой дисперсионной средой (с $pH < pH_{ИЭТ}(ХЦ)$) приводит к электростатическому отталкиванию, препятствующему проникновению частиц зольей вглубь волокна, вследствие чего формируются трубки.

Раздел 3.4 посвящен исследованию композиционных пленок состава Al_2O_3 - Fe_2O_3 . Методом СТА было обнаружено, что присутствие наночастиц гидроксидов в ПВС приводит к смещению термических эффектов его деструкции, причем с увеличением содержания $Al(OH)_3$ по сравнению с $Fe(OH)_3$ в композиционных пленках максимумы экзоэффектов, а также температуры полного разложения ПВС смещаются в область более высоких температур (рис. 10). По результатам РФА, полученные композиционные пленки являются аморфными или состоят из слабо окристаллизованного γ - Al_2O_3 . Отмечено, что в отличие от порошков и волокон, полученных золь-гель методом, рефлексов фазы α - Fe_2O_3 в пленках не наблюдается вплоть до содержания оксида железа 30 %. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения подтверждено, что оксид железа в пленках находится в сильно разупорядоченной форме, а степень окисления железа составляет +3. Таким образом, использование ПВС при получении пленок приводит в конечном счете к равномерному распределению наночастиц Fe_2O_3 в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию при обжиге. По результатам СЭМ, толщина пленок составляет 7-10 мкм (рис. 11). С

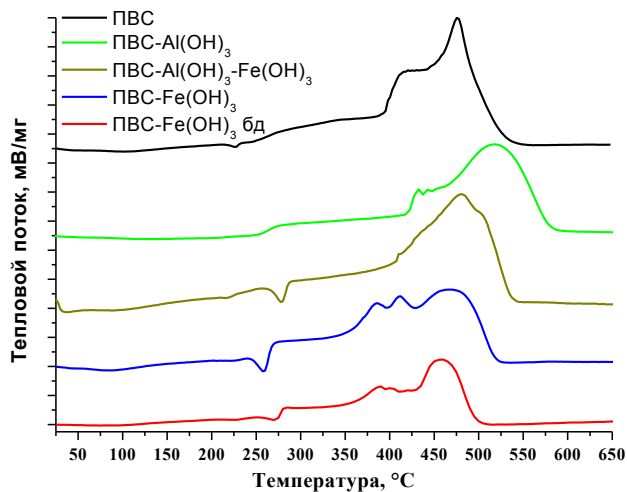


Рисунок 10 – Кривые теплового потока ПВС и полимерных пленок, содержащих наночастицы $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$.

увеличением массовой доли оксида железа в пленках от 2 до 20 % их поверхность становится более рельефной.

По результатам энергодисперсионного микроанализа, состав пленок близок к

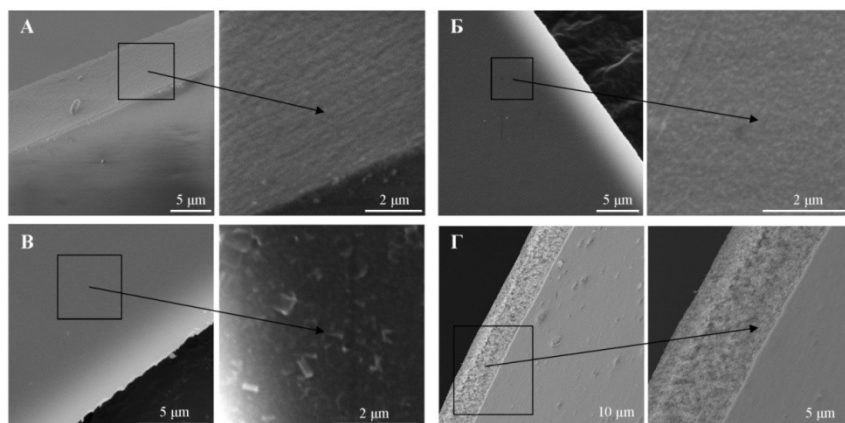


Рисунок 11 – Микрофотографии поверхности пленок: А) Al_2O_3 -2% Fe_2O_3 , Б) Al_2O_3 -10% Fe_2O_3 , В) Al_2O_3 -20% Fe_2O_3 , Г) Fe_2O_3 .

заданному. Исследование микроструктуры методом АСМ показало, что поверхность алюмооксидных пленок состоит из сферических частиц диаметром около 100 нм. Размах высот на поверхности пленок не превышает 2 % от общей толщины пленки, а параметры шероховатости слабо изменяются в

зависимости от состава. Результаты ПЭМ показали поликристаллический характер пленки и слабую окристаллизованность. Элементное картирование подтвердило равномерное распределение атомов алюминия и железа в пленке.

Исследование текстурных характеристик показало, что по сравнению с порошкообразными и волокнистыми материалами, пленки имеют более узкое и мономодальное

Таблица 2 – Текстурные характеристики пленок различного состава

Состав	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Al_2O_3	0.44	5.3	255 ± 13
Al_2O_3 -5% Fe_2O_3	0.55	9.0	246 ± 12
Al_2O_3 -10% Fe_2O_3	0.59	9.7	243 ± 12
Al_2O_3 -20% Fe_2O_3	0.51	9.9	208 ± 10
Al_2O_3 -30% Fe_2O_3	0.61	12.8	189 ± 9
Fe_2O_3	0.05	16.8	13.1 ± 0.6

распределение мезопор по размерам, а также более высокие значения удельной

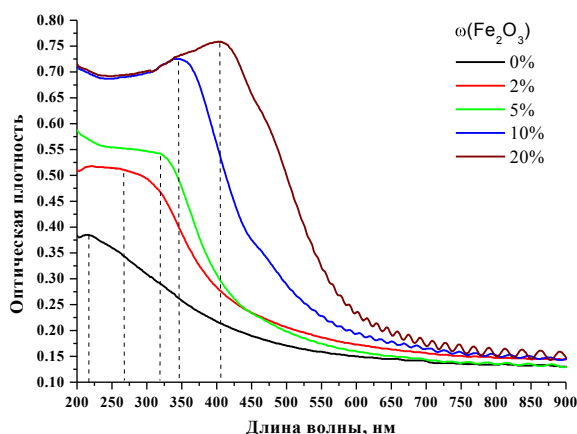


Рисунок 12 – Спектры поглощения пленок Al_2O_3 - Fe_2O_3 .

железа (рис. 12). Данное явление вызвано квантово-размерными эффектами – чем меньше содержание оксида алюминия в пленке, тем больше размер частиц оксида

поверхности (табл. 2). Увеличение массовой доли оксида железа в пленках приводит к уменьшению удельной поверхности. Отмечено также, что с ростом массовой доли оксида железа средние размеры пор в пленках увеличиваются.

Исследование оптических характеристик пленок показало, что при увеличении содержания оксида железа происходит красное смещение спектров поглощения и, как следствие, снижение ширины запрещенной зоны оксида

железа и ниже ширина запрещенной зоны. Теоретически определенный по известным из литературы уравнениям размер частиц оксида железа не превышает 3.7 нм, чем, вероятно, и вызвано отсутствие рефлексов на дифрактограммах и рентгеноаморфность образцов. С использованием интерференционной картины в ИК области спектра была определена толщина пленок, которая хорошо согласуется с результатами СЭМ.

В разделе 3.5 представлены результаты адсорбционных (по отношению к анионным формам Cr(VI)) и каталитических (в реакции разложения H_2O_2) свойств материалов на основе оксидов алюминия и железа (III). В условиях эксперимента частицы адсорбентов имеют положительный электрокинетический потенциал, что позволяет им эффективно и в течение короткого промежутка времени адсорбировать анионные формы, содержащие Cr(VI). По результатам электрофореза на образцах, полученных гидротермальным методом, в присутствии хром-содержащих анионов происходит снижение дзета-потенциала частиц, связанное с их адсорбцией. Отмечено, что изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра (рис. 13).

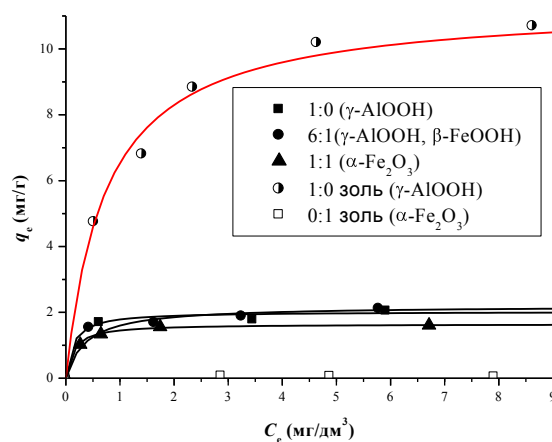


Рисунок 13 – Изотермы адсорбции Cr(VI) продуктами гидротермального синтеза

Сорбционная емкость (q_m) продукта, полученного с применением золь-гель подхода, оказалась выше по сравнению с образцами, полученными из растворов солей с карбамидом, что в первую очередь связано с более высокой удельной поверхностью продукта (табл. 3). При использовании необожженных продуктов сорбционная

Таблица 3 – Значения удельной поверхности и сорбционной емкости продуктов гидротермального синтеза

Адсорбент [Al ³⁺]:[Fe ³⁺], p-p/золь	Фазовый состав	$S_{уд.}, м^2/г$	q_m (мг(Cr ^{VI})/г)
1:0, p-p	γ -AlOOH	47	2.09
6:1, p-p	γ -AlOOH, β -FeOOH	52	2.20
1:1, p-p	α -Fe ₂ O ₃ , γ -AlOOH, β -FeOOH, α -FeOOH	31	1.65
1:0, золь	γ -AlOOH	206	11.36
1:0, p-p (700 °C)	γ -Al ₂ O ₃	165	3.09
6:1, p-p (700 °C)	γ -Al ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃	113	3.83
1:1, p-p (700 °C)	α -Fe ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃	68	2.22
1:0, золь (700 °C)	γ -Al ₂ O ₃	190	7.14

емкость хорошо коррелирует с удельной поверхностью. Для обожженных при 700 °C продуктов наблюдается увеличение удельной поверхности и повышение сорбционной емкости. Отмечено, что наибольшей сорбционной емкостью обладает композиционный продукт, полученный с использованием раствора с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$. Это связано с высокой дисперсностью α -Fe₂O₃ в данном образце по сравнению другими образцами данной серии.

Исследование сорбционной емкости продуктов золь-гель синтеза различной морфологии показало, что в одинаковых условиях наибольшую сорбционную

емкость проявляют мезопористые пленки, чуть меньшую – порошки, а волокнистые оксиды показали наименьшую сорбционную способность (рис. 14б).

Такое поведение для волокон можно связать, по всей видимости, с небольшой доступностью для адсорбтива активных центров внутри волокна. В случае порошков и пленок наибольшей сорбционной емкостью обладает продукт с наибольшей удельной поверхностью (рис. 14а).

Каталитическую активность материалов оценивали в реакции разложения пероксида водорода, в которой каталитически активным соединением является оксид железа. Поэтому исследование проводили при постоянном соотношении оксида железа к пероксиду. В целом, наибольшей каталитической активностью обладают пленки, затем порошки и волокна, причем в пленках каталитическая активность в исследованном диапазоне несколько увеличивается с увеличением содержания оксида железа, в волокнах максимальная каталитическая активность наблюдается для 2 % содержания оксида железа, а в порошках имеется максимум для продукта с 10 % содержанием оксида железа (рис. 14в). Данные продукты имеют наибольшую удельную поверхность. Наибольшая активность пленок достигается за счет наименьшего размера частиц оксида железа в материале, а наименьшая активность волокон – за счет малой доступности частиц катализатора внутри волокон.

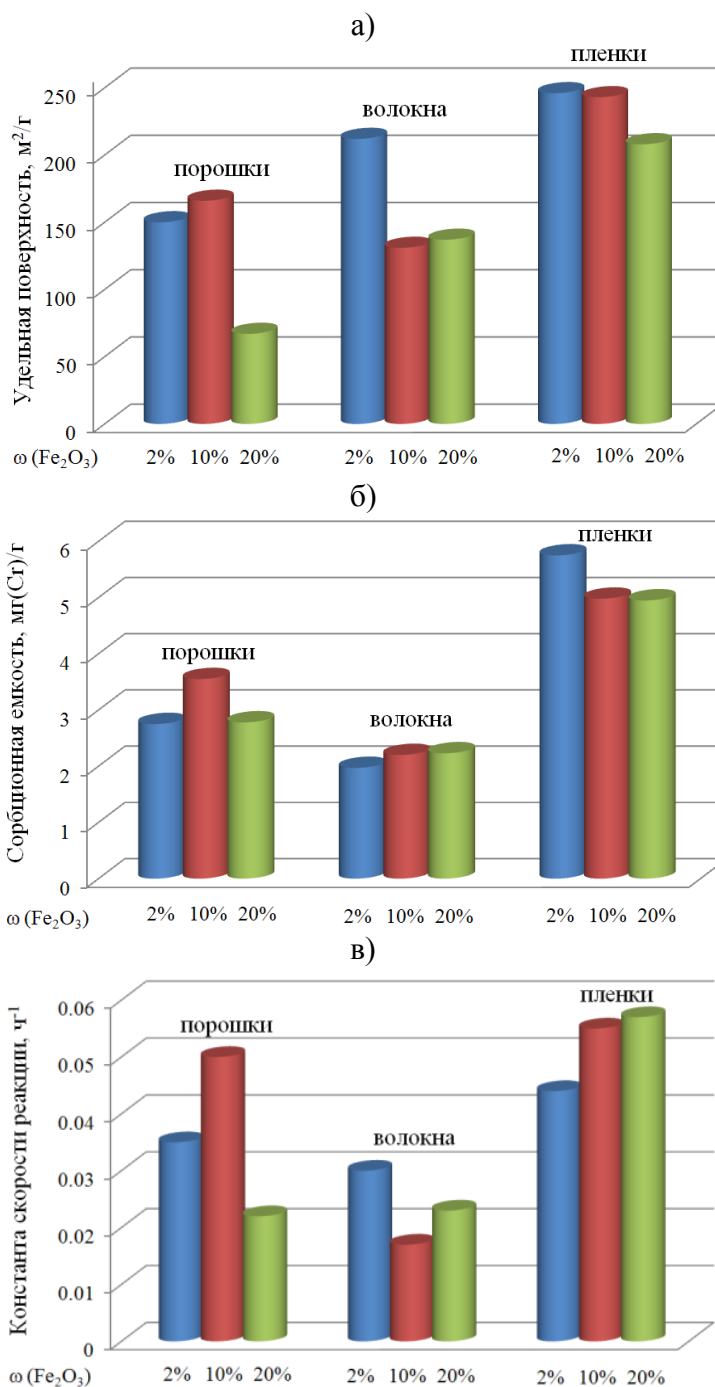


Рисунок 14 – Удельная поверхность (а), сорбционная емкость (б) и константа скорости реакции разложения H_2O_2 (в) для материалов различной формы и состава.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1) Разработаны методики синтеза порошкообразных, волокнистых и пленочных композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа (III) комбинацией золь-гель, темплатного и гидротермального методов.

2) Проведено изучение физико-химических, каталитических и сорбционных свойств алюмооксидных порошков, содержащих от 2 до 20 % Fe_2O_3 , полученных золь-гель методом с последующим обжигом при 700 °С. Отмечено первоначальное увеличение удельной поверхности с увеличением содержания оксида железа до 10%; с дальнейшим увеличением Fe_2O_3 происходит ее уменьшение. Порошок состава 90% Al_2O_3 –10% Fe_2O_3 , имеющий наибольшую удельную поверхность, проявляет более высокие каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода и сорбционную емкость по отношению к соединениям Cr(VI).

3) Исследованы особенности фазообразования, морфология, физико-химические, термические и сорбционные свойства продуктов гидротермального синтеза. Показано, что при использовании растворов хлоридов алюминия и железа в присутствии карбамида наибольшая сорбционная емкость продукта достигается при гидротермальной обработке раствора с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]=6:1$. Впервые показано, что использование в качестве прекурсоров золь гидроксидов с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]>1$ приводит к формированию высокодисперсных порошков с высокими текстурными и сорбционными характеристиками. Установлено смещение термических эффектов дегидратации бемита и кристаллизации корунда в область низких температур до 30 °С при использовании высокодисперсных образцов, полученных золь-гель-гидротермальным методом.

4) Исследовано взаимное влияние компонентов в композициях на состав и свойства материалов. Показано, что в гидротермальных условиях в присутствии ионов Al^{3+} происходит образование помимо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ промежуточных оксигидроксидов железа.

5) Золь-гель методом с использованием волокнистой целлюлозы в качестве темплата получены волокна оксидов алюминия, железа и композиционные волокна на их основе. Показано, что при обжиге до 1200 °С волокнистая структура сохраняется. Установлено, что при использовании золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с сильноокислой дисперсионной средой происходит образование трубок, в то время как использование золь со слабоокислой или нейтральной средой приводит к формированию волокон. Впервые предложен возможный механизм формирования волокон и трубок.

6) Золь-гель способом с использованием водорастворимого полимера (ПВС) получены наноструктурированные пленки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ толщиной 7-10 мкм. Показано, что использование ПВС при получении пленок приводит не только к образованию мезопор с узким и мономодальным распределением по размеру, но и способствует равномерному распределению наночастиц оксида железа (III) в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию.

Установлено, что изменение массовой доли частиц оксида железа (III) в исходной композиции позволяет регулировать текстурные характеристики, каталитическую активность и оптические свойства оксидных пленок.

7) Установлено, что наибольшую каталитическую и сорбционную активность проявляют материалы в форме пленок, что позволяет их рекомендовать для использования в качестве структурных элементов керамических мембран, совмещающих процессы механической фильтрации и очистки потока от загрязняющих веществ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Михайлов, В.И. Материалы на основе оксидов алюминия и железа, полученные гидротермальным методом / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 846-853.
2. Krivoshapkin, P.V. Mesoporous Fe-Alumina Films Prepared via Sol-gel Route / P.V. Krivoshapkin, V.I. Mikhaylov, E.F. Krivoshapkina, V.I. Zaikovskii, M.S. Melgunov, V.V. Stalugin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 204. – P. 276-281.
3. Михайлов, В.И. Влияние нанодисперсного оксида железа(III) на морфологию микроразмерных волокон оксида алюминия / В.И. Михайлов, Е.Ф. Кривошапкина, В.А. Демин, Е.М. Тропников, П.В. Кривошапкин // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – № 2. – С. 185-190.
4. Mikhaylov, V.I. Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide–oxyhydroxide composite powders / V.I. Mikhaylov, T.P. Maslennikova, V.L. Ugolkov, P.V. Krivoshapkin // Advanced Powder Technology. – 2016. – V. 27. – P. 756-764.

Статьи в сборниках:

1. Михайлов, В.И. Мезопористые пленки на основе оксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина // Ежегодник института химии Коми НЦ УрО РАН. – 2015. – С. 65-73.
2. Михайлов, В.И. Исследование физико-химических и сорбционных свойств композиционных оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III), полученных гидротермальным методом / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин, В.Л. Уголков // Ежегодник института химии Коми НЦ УрО РАН. – 2016. – С. 83-96.

Тезисы докладов:

1. Михайлов, В.И. Свойства железо- и алюмооксидных материалов, полученных золь-гель способом / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина // Актуальные проблемы химии, технологии и экологии растительного сырья: сб. труд. Рег. межвуз. кр. стола. – Сыктывкар, 2012. – С. 29-38.
2. Михайлов, В.И. Исследование пленок оксида алюминия и оксида железа (III) методами малоуглового рассеяния синхротронного излучения, сканирующей электронной микроскопии, БЭТ / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина, А.П. Петраков // Актуальные проблемы неорганической химии: тез. докл. XI конф. мол. уч. – Звенигород, 2011. – С. 36.
3. Михайлов, В.И. Исследование свойств пленок оксида алюминия и оксида железа (III), полученных золь-гель способом / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина, А.П. Петраков // Всероссийский фестиваль науки: сб. матер. – Сыктывкар, 2012. – С. 92-98.

4. Михайлов, В.И. Изучение свойств нанодисперсных систем из оксидов алюминия и железа (III) // Менделеев-2012: тез. докл. VI Всеросс. конф. мол. уч., асп. и студ. с междунар. участием. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 420-422.
5. Михайлов, В.И. Синтез и изучение свойств дисперсных систем из оксида железа (III) / Михайлов В.И., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. II Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2012. – С. 31.
6. Михайлов, В.И. Получение и свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) // Человек и окружающая среда: тез. докл. XXII Коми республ. научн. конф. студ. и асп. – Сыктывкар, 2012. – С. 59-60.
7. Михайлов, В.И. Микроразмерные волокна и пленки на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин // Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента: сб. матер. 21 Научн. конф. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2012. – С. 161-163.
8. Михайлов, В.И. Микроразмерные волокна и пленки на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин // Менделеев-2013: тез. докл. 7-ой Всеросс. конф. мол. уч., асп. и студ. с междун. участ. по химии и наноматериалам. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 57-59.
9. Михайлов, В.И. Физико-химические свойства микроразмерных пленок на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина // Молодежь и наука на севере: матер. докл. II Всеросс. (XVII) мол. научн. конф. Сыктывкар, 2013. С. 41-42.
10. Михайлов, В.И. Получение и исследование композиционных волокнистых и пленочных материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина // Керамика и композиционные материалы: матер. докл. VIII Всеросс. конф. – Сыктывкар, 2013. – С. 133-134.
11. Кривошапкин, П.В. Получение алюмооксидных материалов, модифицированных оксидом железа / П.В. Кривошапкин, В.И. Михайлов, Е.Ф. Кривошапкина // Керамика и композиционные материалы: матер. докл. VIII Всеросс. конф. – Сыктывкар, 2013. – С. 118-119.
12. Михайлов, В.И. Наноструктурированные пленки оксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина // Высокотемпературная химия оксидных наносистем: тез. докл. Росс. конф.(с междунар. участ.). – Санкт-Петербург, 2013. – С. 88.
13. Кривошапкин, П.В. Алюмооксидные материалы различной морфологии, модифицированные оксидом железа (III) / П.В. Кривошапкин, В.И. Михайлов, Е.Ф. Кривошапкина // Высокотемпературная химия оксидных наносистем: тез. докл. Росс. конф.(с междунар. участ.). – Санкт-Петербург, 2013. – С. 49.
14. Михайлов, В.И. Исследование материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III), полученных золь-гель и гидротермальными методами // Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники: тез. докл. Междун. конф. – Научн. шк. мол. уч. «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники». – Санкт-Петербург, 2013. – С. 53.
15. Михайлов, В.И. Формирование алюмо- и железоксидных частиц в гидротермальных условиях / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2014): матер. докл. минералогич. сем. с междун. уч. – Сыктывкар, 2014. – С. 226-227.
16. Михайлов, В.И. Особенности формирования частиц оксидов алюминия и железа в гидротермальных условиях / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. IV Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 100-103.
17. Михайлов, В.И. Золь-гель синтез и свойства мезопористых алюмооксидных пленок, допированных оксидом железа / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина //

- Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества: тез. докл. VIII Междун. научн. конф. – Иваново, 2014. – С. 174-175.
18. Михайлов, В.И. Изучение состава и морфологии продуктов гидротермального синтеза с использованием солей и гидрозолей оксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества: тез. докл. VIII Междун. научн. конф. – Иваново, 2014. – С. 175.
19. Михайлов, В.И. Исследование влияния оксида железа (III) на свойства алюмооксидных пленок, полученных золь-гель способом / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин, В.В. Сталюгин // Золь-гель 2014: тез. докл. III Междун. конф. стран СНГ. – Суздаль, 2014. – С. 56.
20. Михайлов, В.И. Исследование продуктов гидротермальной обработки растворов солей и гидрозолей оксидов алюминия и железа / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Золь-гель 2014: тез. докл. III Междун. конф. стран СНГ. – Суздаль, 2014. – С. 57.
21. Михайлов, В.И. Золь-гель способ получения и исследование мезопористых покрытий на основе оксидов алюминия и железа / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина // XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям: тез. докл. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 32-33.
22. Михайлов, В.И. Гидротермальный синтез систем на основе оксигидроксидов алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: матер. докл. 23-й научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 95-97.
23. Михайлов, В.И. Состав, морфология и текстурные характеристики оксигидроксидов алюминия и железа (III), полученных гидротермальным способом // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение: тез. докл. XV Всеросс. мол. научн. конф. с элементами научн. шк. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 181-183.
24. Кривошапкин, П.В. Биомиметические системы – материалы будущего / П.В. Кривошапкин, И.С. Мартаков, В.И. Михайлов // Фундаментальная и прикладная наука глазами молодых ученых. Успехи, перспективы, проблемы и пути их решения: тез. докл. IV Научн.-практ. конф. мол. уч. РАН. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 21.
25. Мартаков, И.С. Изучение взаимодействия нанокристаллической целлюлозы и наночастиц неорганических оксидов / И.С. Мартаков, П.В. Кривошапкин, М.А. Торлопов, В.И. Михайлов // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. V Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2015. – С.89-91.
26. Михайлов, В.И. Сорбционные характеристики композиционных оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа, полученных гидротермальным методом / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин, И.Н. Артеева // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. V Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2015. – С.41-44.
27. Михайлов, В.И. материалы на основе оксидов алюминия и железа различной морфологии / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Т.П. Масленникова, Е.Ф. Кривошапкина // II Байкальский материаловедческий форум: матер. докл. Всеросс. научн. конф.с междун. уч. – Улан-Удэ, 2015. – С. 88-90.
28. Артеева, И.Н. Получение гидротермальным методом и исследование материалов на основе оксидов алюминия и железа (III) / И.Н. Артеева, В.И. Михайлов // Человек и окружающая среда: тез. докл. III Всеросс. научн. конф. студ., асп. и мол. уч. – Сыктывкар, 2015. – С. 77.
29. Михайлов, В.И. Мезопористые композиционные пленки оксидов алюминия и железа с варьируемыми текстурными, каталитическими и оптическими характеристиками / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, В.В. Сталюгин, Е.Ф. Кривошапкина // Синхротронные и нейтронные исследования: аннот. докл. Нац. мол. научн. шк. – Москва, 2015. – С. 85-86.

30. Мартаков, И.С. Физико-химические аспекты взаимодействия наночастиц оксидов металлов и наноцеллюлозы / И.С. Мартаков, М.А. Торлопов, В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства: тез. докл. Междун. симп. – Санкт-Петербург, 2015. – С.163.
31. Михайлов, В.И. Гидротермальный синтез и сорбционные свойства композиционных оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III) / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства: тез. докл. Междун. симп. – Санкт-Петербург, 2015. – С.175-176.
32. Martakov, I. Preparation of (nanocrystalline cellulose)-based hybrid organic-inorganic composites: fundamental aspects / I. Martakov, M. Torlopov, P. Krivoschapkin, V. Mikhaylov // 5th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-5): proceedings. – Busan, Korea, 2015. – P. 120-121.
33. Михайлов, В.И. Гидротермальный синтез и исследование композиционных порошков γ - $\text{AlOOH}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Керамика и композиционные материалы: матер. докл. IX Всеросс. конф. – Сыктывкар, 2016. – С. 151-153.
34. Михайлов, В.И. Сорбционные свойства материалов на основе оксидов алюминия и железа, полученных золь-гель и гидротермальным методами / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Золь-гель-2016: тез. докл. IV Междун. конф. стран СНГ – Ереван, 2016. – С. 30.
35. Михайлов, В.И. Мезопористые пленки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: золь-гель синтез и свойства / В.И. Михайлов, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина, В.В. Сталюгин // Золь-гель-2016: тез. докл. IV Междун. конф. стран СНГ – Ереван, 2016. – С. 62.