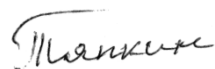


На правах рукописи



Тяпкин Павел Юрьевич

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРАХ МЕЗОПОРИСТОГО
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель:

доктор химических наук
Уваров Николай Фавстович

Официальные оппоненты:

Коренев Сергей Васильевич,
доктор химических наук, профессор
заведующий лабораторией,
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск

Шефер Кристина Ивановна
кандидат химических наук,
научный сотрудник,
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт катализа им.
Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург

Защита состоится «21» декабря 2018 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время известно много наноразмерных и наноструктурированных материалов с уникальными свойствами, содержащих переходные элементы и их соединения, например, железо и его оксиды. Каждый год публикуются новые работы, посвященные синтезу и исследованиям ультрадисперсных оксидов железа: нанопорошков, наночастиц, покрытых модифицирующими оболочками, кластеров, имплантированных на подложку, и т.д. В ряду этих систем композиционные материалы на базе мезопористых матриц вызывают особый интерес, так как в этом случае морфология частиц внедренного вещества определяется пористой структурой матрицы. Данная особенность позволяет получать частицы различной формы (цилиндрические, сферические и пластинчатые), степени упорядочения (упорядоченные и неупорядоченные) с довольно узким распределением характерных размеров (диаметр, толщина). В качестве мезопористых матриц наиболее широко используются системы на основе диоксида кремния, поскольку в настоящее время методики получения кремнеземных частиц с заданной пористой структурой и морфологией достаточно хорошо отработаны и во многих случаях совместимы с методиками получения частиц различных оксидов железа.

Мезопористые кремнеземные материалы сами по себе обладают массой полезных свойств, таких как высокая химическая и физическая устойчивость, биоинертность, высокая сорбционная емкость, структурированность. Внедрение в такие матрицы высокодисперсных железосодержащих соединений (путем соосаждения из раствора с последующей гидротермальной обработкой и отжигом или посредством импрегнирования раствором/расплавом прекурсора и последующим термолизом) позволяет дополнить функциональность кремнеземной матрицы и расширить диапазон возможных практических приложений конечного материала.

Рассматриваемые объекты могут найти широкое применение во многих сферах человеческой деятельности: медицине (адресная доставка, контрастирование, гипертермия, воздействие на патогенные микроорганизмы), биологических исследованиях (клеточная сепарация), в сфере природоохраны (очистка воды и почвы), катализе (в качестве катализатора или управляемого носителя катализаторов), оптике (компоненты оптических покрытий), электронике (устройства хранения информации, электромагнитной защиты, различные сенсоры).

Несмотря на широкие возможности практического применения, процессы, происходящие при синтезе данных композитных материалов, остаются до сих пор недостаточно изученными. В связи с этим, исследование механизмов образования и морфологии частиц различных железосодержащих фаз непосредственно в порах мезопористых кремнеземов представляет собой важную фундаментальную задачу. Матрица играет роль

нанореактора и накладывает ограничения на скорость обмена веществом с внешней средой, предотвращает межчастичные контакты и спекание, может взаимодействовать с продуктами термоллиза.

В настоящей диссертационной работе в качестве матрицы используется мезопористый структурированный кремнезем марки SBA-15 с унимодальным распределением по размеру цилиндрических гексагонально-упорядоченных пор (каналов). В качестве прекурсоров выступают кристаллическая и аморфная формы оксалата железа(III).

Цель работы – изучение влияния химической природы и концентрации прекурсора – оксалата железа(III), морфологических и структурных параметров кремнеземной матрицы, а также условий синтеза, на механизм термоллиза, морфологию оксидных частиц и физико-химические свойства получаемых композиционных материалов.

Задачи, сформулированные для достижения поставленной цели:

- Получение прекурсора – оксалата железа(III), исследование его физико-химических свойств и процессов, протекающих при его термоллизе внутри пор мезопористой кремнеземной матрицы SBA-15.

- Разработка методики импрегнирования мезопористой кремнеземной матрицы SBA-15 раствором оксалата железа(III), позволяющей достичь высокой концентрации железа в образцах.

- Синтез и исследование композиционных материалов на базе высокодисперсных оксидов железа, полученных термоллизом оксалата железа(III) внутри мезопористого структурированного кремнезема типа SBA-15.

Научная новизна полученных результатов. Впервые получены мессбауэровские и ИК-спектры аморфной формы оксалата железа(III) и показано их отличие от спектров кристаллической формы $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. На основе серии мессбауэровских спектров и дифракционных картин, снятых при дегидратации оксалата железа(III), установлено, что аморфный оксалат железа(III) при потере воды кристаллизуется в тетрагидрат оксалата железа(III). Показано, что две молекулы воды в $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые не связаны с атомами железа непосредственно, могут относительно свободно уходить из структуры, практически не изменяя её параметров. Установлено, что значения параметров мессбауэровских спектров (квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг) образцов аморфной формы оксалата железа(III) схожи с параметрами спектров мезопористого кремнезема, импрегнированного водным раствором оксалата железа(III).

Впервые исследованы процессы термоллиза оксалата железа(III), помещенного в поры кремнезема SBA-15, в инертной и окислительной атмосферах. Данная система (оксалат железа(III) – SBA-15) ранее не изучалась, тем более, не исследовались процессы, протекающие при термоллизе оксалатов железа, помещенного в поры мезопористого

кремнезема. Показано отличие процессов, происходящих при термоллизе оксалатов железа в порах мезопористого кремнезема SBA-15 и в исходном состоянии. Предложено объяснение данного отличия.

Практическая значимость работы. Полученная в работе новая аморфная форма оксалата железа(III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n варьируется, по крайней мере, от 9 до 6, обладает более высокой по сравнению с кристаллическими аналогами растворимостью в воде и может быть использована для синтеза композитных материалов с высокой долей железосодержащих фаз методом пропитки.

Оработаны способы синтеза композиционных материалов на базе наноразмерных частиц различных оксидов железа, полученных термоллизом оксалата железа(III) внутри пор кремнеземной матрицы SBA-15.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе использовались современные физические и химические методы исследования твердых тел, включая синхронный термический анализ (на приборе "STA 449 F1 Jupiter", оснащенном масс-спектрометром "QMS403 C Aeolos", фирмы Netzsch, Германия), мессбауэровскую спектроскопию (на установке "NP 255/610", Венгрия), ИК-спектроскопию (с помощью Фурье-спектрометра "Digilab Scimitar FTS 2000", США и автоматизированного комплекса "Люмэкс Инфралюм ФТ-801", Россия), рентгенофазовый анализ (в геометрии Брэгга-Брентано на дифрактометре "Bruker D8 Advance", Германия), в т.ч. с применением синхротронного излучения (станция "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении", ЦКП Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения, ИЯФ СО РАН), малоугловое рентгеновское рассеяние ("Necus S3-Micro", Австрия), сканирующую и просвечивающую электронные микроскопии ("Hitachi TM-1000", Япония и "JEOL JEM 2010", Япония), измерения удельной поверхности адсорбцией азота ("Катакон ТермоСорб TPD 1200", Россия).

Положения, выносимые на защиту:

1. Идентификация впервые обнаруженной аморфной фазы оксалата железа(III). Результаты сравнительного исследования аморфной и кристаллической форм оксалата железа(III) и данные о превращении аморфной формы в кристаллическую $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации.

2. Методики синтеза и результаты исследования композиционных материалов с высоким содержанием высокодисперсных оксидных фаз железа (вплоть до 50% масс.), полученных термоллизом оксалата железа(III) в порах кремнеземной матрицы SBA-15.

3. Механизмы термоллиза оксалата железа(III) в порах мезопористого кремнезема SBA-15 в окислительной $\text{Ar}(80\%)/\text{O}_2$ и инертной Ar атмосфере.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных научных результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, воспроизводимостью данных и

взаимным соответствием результатов, полученных с помощью независимых методов. Результаты исследований прошли апробацию как на российских, так и на международных конференциях, и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад соискателя. Автор самостоятельно осуществлял анализ научно-технической литературы, синтезировал прекурсор (оксалат железа(III) и его растворы), проводил импрегнирование мезопористой матрицы, получал нанокомпозиты. Получение, математическая обработка и анализ мессбауэровских спектров, электронная сканирующая микроскопия (в том числе рентгеноспектральный микроанализ), часть адсорбционных экспериментов, фазовый анализ и определение размеров ОКР, а также уточнение параметров кристаллической решетки оксалата железа(III) методом Ритвельда, выполнены лично автором. Также автор лично снимал и обрабатывал дифрактограмму тетрагидрата оксалата железа(III) на станции "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении" в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения». Автор принимал непосредственное участие в постановке экспериментов и интерпретации результатов синхронного термического анализа, интерпретации ИК-спектров и снимков ПЭМ. Обсуждение результатов, формулирование основных выводов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: LI Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2013); Всероссийской конференции с международным участием "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов" (Новосибирск, 2015); 24th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, ICCE-24 (Haikou, Hainan Island, China, 2016); Российско-Японской конференции "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016" (Новосибирск, 2016); III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции "Химические технологии функциональных материалов" (Новосибирск, 2017); International Conference on Engineering and Technology, ICET-2018 (Online, 2018); V Международной конференции "Фундаментальные основы механохимических технологий", FBMТ 2018 (Новосибирск, 2018);

Диссертационная работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН в лаборатории неравновесных твердофазных систем при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00037), а также в рамках программы научных исследований ИХТТМ СО РАН (проект № 0301-2016-0020).

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus и рекомендуемых ВАК, а также 7 тезисов докладов российских и международных конференций.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела – по пунктам 1, 2, 3, 7 и 8:

- Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.
- Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов.
- Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов.
- Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.
- Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (3 главы), заключения, выводов, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 127 наименований. Работа представлена на 93 страницах, содержит 18 таблиц и 55 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении раскрывается актуальность получения и исследования свойств композиционных материалов на основе наноразмерных частиц оксидов железа, внедренных в мезопористые кремнеземные матрицы, а также экспериментального изучения физико-химических процессов, протекающих при термолизе прекурсоров в условиях, ограничивающих обмен веществом с внешней средой. Сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, отражены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ литературных данных. Обзор состоит из 6-ти разделов. Приведены данные о мезопористых силикагелях различной структуры и морфологии, а также способах их получения. Проанализирована литература по физико-химическим свойствам оксалатов железа, их термическому разложению. Охарактеризованы свойства оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа. Описано такое явление как

суперпарамагнетизм, характерное для ферро- и ферримагнитных частиц достаточно малого размера (меньше критического размера домена). Собраны литературные данные по синтезу, исследованиям и практическим применениям различных наноразмерных и наноструктурированных систем на основе оксидных фаз железа.

Во второй главе дана методика приготовления прекурсора – оксалата железа(III), приведены характеристики и микрофотографии используемой матрицы – мезопористого кремнезема марки SBA-15, описан синтез исследуемых образцов – нанокомпозитов на основе соединений железа, полученных внутри цилиндрических мезопор структурированного кремнезема SBA-15.

Термический анализ образцов проводили в окислительной (смесь 80% аргона и 20% кислорода) и инертной (аргон) атмосферах с помощью специализированного прибора STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Скорость нагрева составляла 3 и 5 °C/мин, соответственно, для окислительной и инертной сред при суммарном потоке газа 50 мл/мин. Прибор оснащен масс-спектрометром QMS403 C Aeolos (Netzsch, Германия), что позволило проанализировать состав газообразных продуктов, выделяющихся при термоллизе.

При проведении рентгенофазового анализа образцов применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Сканирование в диапазоне углов 2θ вели с шагом равным 0.01945° . Дополнительно были проведены дифракционные исследования оксалата железа(III) с использованием синхротронного излучения на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3 в ЦССТИ (ИЯФ СО РАН) [1]. Регистрация дифракционной картины в этом случае проводилась на двухкоординатном детекторе MAR-345 ("marXperts", Германия). Идентификацию фаз проводили путем сравнения с теоретическими дифрактограммами, построенными по данным из базы PDF2. Размер ОКР определяли методом Вильямсона-Холла с помощью программы PowderCell 2.4.

Информацию о локальном химическом окружении и зарядовом состоянии катионов железа получали методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . В качестве источника гамма-квантов использовали $^{57}\text{Co(Rh)}$. Съемку спектров осуществляли в геометрии на пропускание. Для данной задачи использовали спектрометр NP 255/610 (Венгрия) с блоком управления скоростью NZ-640, работающим в режиме постоянных ускорений с реверсом скорости, и многоканальным анализатором CMCA-550. Большая часть спектров была получена при температуре 298K. Для низкотемпературных измерений применяли самодельную установку с управляемой (посредством терморегулятора РИФ-101) подачей жидкого азота. При обработке спектров использовали

оригинальную программу их разложения на лоренцевские линии. Изомерные сдвиги, приведенные в работе, даны относительно металлического железа α -Fe с погрешностью ± 0.005 мм/с. Погрешности определения параметров квадрупольных расщеплений (сдвигов), сверхтонких магнитных полей, ширин линий составляют ± 0.01 мм/с, а относительных площадей спектров – $\pm 0.1\%$.

Анализ структурных изменений матрицы и морфологических особенностей частиц оксидов железа проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с помощью микроскопа JEM 2010 (JEOL, Япония).

Сканирование поверхности образцов и анализ распределения железа проводили с помощью электронного микроскопа TM1000 (Hitachi, Япония), укомплектованного энергодисперсионным спектрометром TM-1000 EDS (Oxford Instrument, Великобритания). Для каждого образца получали несколько эмиссионных спектров в разных его участках, фиксируя отношение массовых долей Fe:Si. Для изучения матрицы также применяли сканирующий электронный микроскоп S3400N (Hitachi, Япония).

Спектры пропускания инфракрасного излучения кристаллической и аморфной форм оксалата железа(III) регистрировали в диапазоне 374-4000 см^{-1} на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Спектры других образцов регистрировали в диапазоне 550-4000 см^{-1} с помощью автоматизированного комплекса INFRALUM FT801.

Распределение частиц оксидов железа по размеру для ряда образцов дополнительно вычисляли в экспериментах по малоугловому рассеянию с помощью программного пакета ATSAS [4] в приближении рассеяния от полидисперсных сфер. Эксперименты были поставлены на базе дифрактометра S3 MICRO (HECUS, Австрия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения и точечной коллимацией пучка. Съёмки проводили в кварцевых капиллярах с диаметром 1,5 мм. Для исключения влияния паразитного рассеяния от частиц и пор носителя образец пропитывали контрастирующим веществом (контрастером), взятым в большом избытке [2]. Капилляр с образцом и контрастером запаивали и подвергали измерениям.

Величины удельной поверхности, объема и диаметра пор образцов получены измерением количества адсорбированного азота с помощью прибора ТермоСорб TPD 1200 (Катакон, Россия). Удельную площадь поверхности образцов определяли многоточечным БЭТ методом в диапазоне относительных давлений p/p_0 от 0.05 до 0.25.

В третьей главе представлены результаты исследований прекурсора – оксалата железа(III), синтезированного для получения высокодисперсных оксидов железа. Прекурсор был получен в кристаллической (Рисунок 1) и аморфной формах. В обоих случаях образцы были охарактеризованы приведенными далее методами.

Первый параграф третьей главы содержит результаты исследования образцов оксалата железа(III) различного состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=2, 4, 6, 9$. Показано, что для образцов с $n=6, 9$ наблюдаемая дифрактограмма содержит лишь два широких диффузных пика в области углов $2\theta = 16\text{--}26^\circ$ и $2\theta = 36\text{--}44^\circ$. Однако при дегидратации до состава $n < 6$ (Рисунок 2), наблюдается появление четких рефлексов, свидетельствующих, как мы полагаем, о кристаллизации изначально аморфного образца. Порошковая дифрактограмма тетрагидрата оксалата железа(III) была снята с применением синхротронного излучения (Рисунок 3) и сопоставлена с литературными данными [3]. Дальнейшая дегидратация (до $n=2$) никак себя не проявляет (уточненные по дифрактограммам методом Ритвельда параметры ячеек довольно близки) и, вероятно, осуществляется посредством удаления из ячейки двух молекул межслоевой воды, не связанных непосредственно с катионами железа.

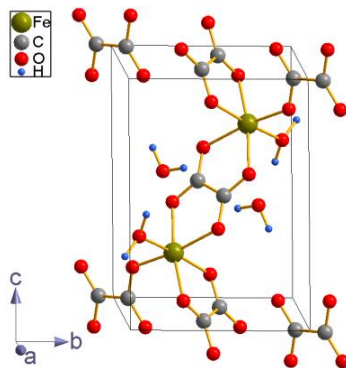


Рисунок 1 – Изображение структуры $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, построенное по данным из работы [3]

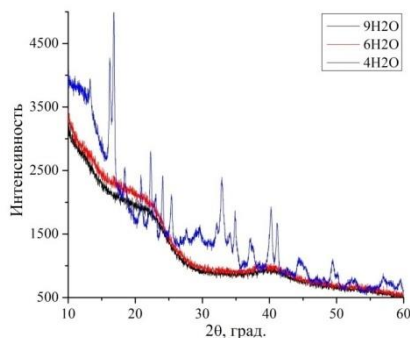


Рисунок 2 – Изменения дифракционной картины свежеполученной аморфной гидратной фазы оксалата железа(III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации

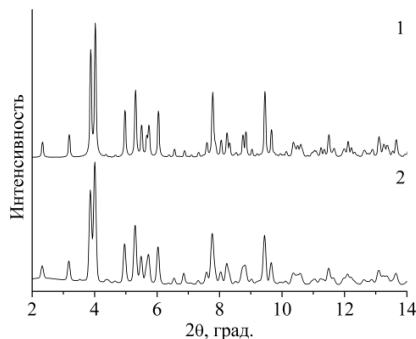


Рисунок 3 – Сравнение дифрактограмм $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: теоретической (1) и снятой для полученного нами образца (2). Использовали излучение с $\lambda=0.3685 \text{ \AA}$

Во втором параграфе приведены результаты исследования тех же образцов методом мессбауэровской спектроскопии. Параметры мессбауэровского спектра образца оксалата железа(III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=9$ с точностью до погрешности измерений сохранились неизменными при дегидратации до состава с $n=6$. Однако для тетрагидрата оксалата железа(III) параметры спектра уже заметно иные (Рисунок 4,

Таблица 1), что свидетельствует о различии ближайшего окружения катионов железа в аморфной и кристаллической фазах.

Исследована зависимость параметров мессбауэровского спектра замороженного раствора оксалата железа(III) в диапазоне температур 85–233 К (Рисунок 5). Экстраполяцией полученных данных определено значение изомерного сдвига при температуре 298 К. При сравнении полученного значения со значением изомерного сдвига в спектрах аморфного оксалата железа(III) было выявлено их сходство, что косвенно может говорить о схожести ближайшего окружения катионов Fe^{3+} в водном растворе оксалата железа(III) и аморфном образце.

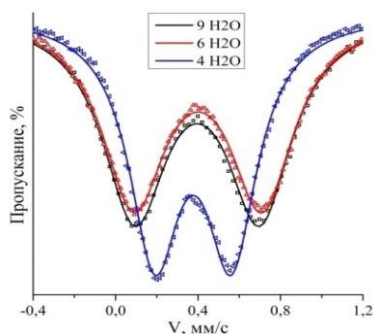


Рисунок 4 – Изменения мессбауэровского спектра аморфного оксалата железа(III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации

Таблица 1 – Параметры мессбауэровских спектров, приведенных на рисунке 4

$n\text{H}_2\text{O}$	Квадрупольное расщепление ε , мм/с (± 0.01)	Изомерный сдвиг δ , мм/с (± 0.005)
9	0,61	0,395
6	0,62	0,399
4	0,45	0,379

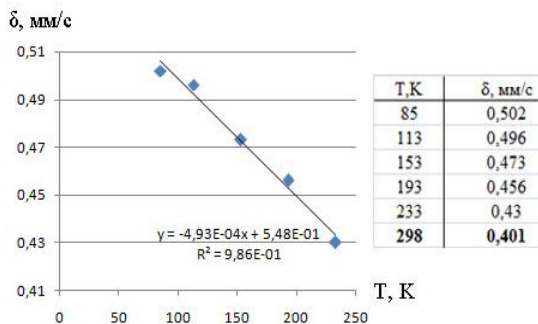


Рисунок 5 – Температурная зависимость значения изомерного сдвига δ в мессбауэровском спектре замороженного раствора оксалата железа(III). Значение δ при 298 К получено экстраполяцией

В третьем параграфе обсуждается исследование аморфной и кристаллической фаз оксалата железа(III) методом ИК-спектроскопии (Рисунок 6, Таблица 2). Широкая полоса в области $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям воды и свидетельствует о большом разнообразии состояний молекул воды в образце. Не вызывает сомнения, что три высокоинтенсивные широкие полосы в области $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$

принадлежат валентным колебаниям С–О связей, причем полоса 1734 см^{-1} , вероятно, относится к концевой группе, принадлежащей монодентатному лиганду (Рисунок 1). Также с валентными колебаниями С–О групп должны быть связаны полосы 1263 и 1349 см^{-1} .

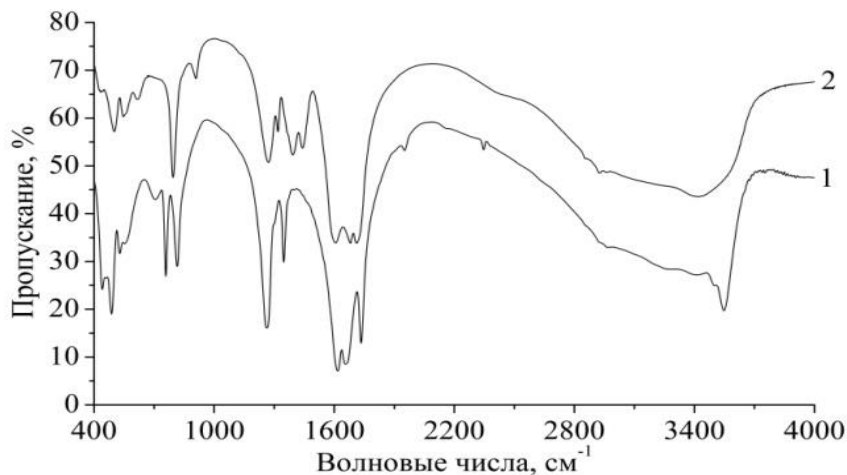


Рисунок 6 – ИК-спектры кристаллического (1) и аморфного (2) оксалата железа(III).

Таблица 2 – Интерпретация полос в ИК-спектрах (Рисунок 6) аморфного и кристаллического оксалата железа(III). При соотношении полос использовались данные из работы [4]

Положение линий (см^{-1})		Отнесение полос
аморфная фаза	кристаллическая фаза	
3700–2500	3700–2500	$\nu(\text{O-H})$
1713	1734	$\nu(\text{C-O})_{\text{term}}$
1681, 1607, 1441, 1393, 1271	1658, 1617, 1263	$\nu(\text{C-O})$
1319	1349	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$
794	815, 758	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{O-C-O})$
546, 501, 435	553, 528, 487, 441	$\nu(\text{FeO}) + ?$

Обозначения колебаний связей: ν – валентные, δ – деформационные.

Основное отличие ИК-спектров аморфного и кристаллического оксалата железа(III) заключается в появлении на ИК-спектрах аморфного образца дополнительных полос в области валентных колебаний СО-групп, что может быть связано с утратой молекулой её центросимметричности. Также наблюдается заметное смещение всех остальных полос.

Четвертый параграф содержит результаты исследования оксалата железа(III) методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что свежеполученная аморфная фаза при нахождении в вакуумной камере электронного микроскопа интенсивно дегидратирует, что проявляется

в виде растрескивания изначально сплошных (на видимом масштабе) частиц на более мелкие частицы произвольной формы. Кристаллическая фаза (тетрагидрат) в данных условиях стабильна. Её частицы испещрены мелкими (до 10 мкм) трещинами (не наблюдаются в аморфном образце).

При термоллизе тетрагидрата оксалата железа(III) сохраняется исходная форма и размеры первичных частиц, однако, большая часть внутреннего пространства оказывается заполнена пустотой. Формирующиеся в процессе термоллиза вторичные более мелкие частицы оксидов железа, из которых теперь состоят первичные частицы, находятся в контакте между собой (Рисунок 7).

Пятый параграф посвящен характеристике оксалата железа(III), помещенного в поры мезопористого кремнезема SBA-15. Для исследований приготовили образцы, полученные трехкратной (1-SBA3) и пятикратной (1-SBA5) пропиткой мезопористой матрицы раствором прекурсора $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и различающиеся итоговым количеством введенного в поры раствора. Оказалось, что параметры мессбауэровского спектра первого образца (1-SBA3) не отличаются от параметров спектров аморфной фазы и замороженного раствора. Спектр второго образца выглядел как суперпозиция квадрупольных дублетов, принадлежащих аморфной и кристаллической фазе. Этот результат, а также анализ дифрактограмм образцов (Рисунок 8), привели нас к заключению, что аморфная фаза стабилизируется внутри пор, а часть раствора, оставшаяся на внешней поверхности матрицы, кристаллизуется в тетрагидрат оксалата железа(III).

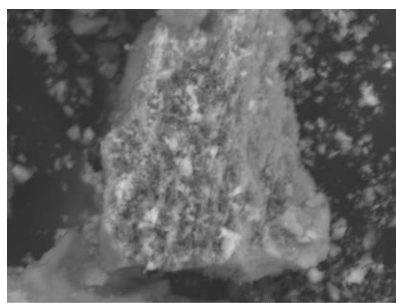


Рисунок 7 – СЭМ-изображение образца оксалата железа(III), разложенного на воздухе при 200 °C

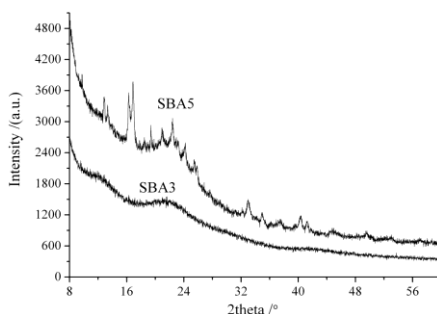
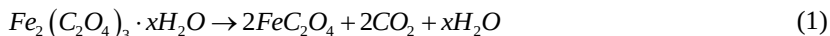


Рисунок 8 – Дифрактограммы образцов 1-SBA-3 и 1-SBA-5

В четвертой главе обсуждается влияние используемой матрицы – мезопористого кремнезема SBA-15 на процессы, протекающие при термоллизе оксалата железа(III). Обозначено, что матрица создает условия ограниченного обмена веществом между своим внутренним объемом и внешней средой, что влияет на состав атмосферы в реакционной зоне. О чувствительности процесса термоллиза оксалатов к составу окружающей

вещество газовой атмосферы можно судить на примере оксалата серебра [5]. Образцы, обозначенные как серия 1 (упомянутые выше 1-SBA3 и 1-SBA5), получали пропиткой раствором с относительно малой концентрацией соли, поэтому после каждой пропитки кремнезем сначала высушивали, и только после этого проводили пропитку следующей порцией раствора. Синхронный термический анализ образцов серии 1 проводили в окислительной (смесь 80% Ar и 20% O₂) и инертной (Ar) атмосферах. Фазовый анализ продуктов термолитиза выполнен методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

В первом параграфе четвертой главы рассматривается процесс термолитиза исходного оксалата железа(III). Как в окислительной, так и в инертной средах трмолитиз начинается с реакции дегидратации при температуре выше 100 °С. Выше 150 °С происходит разложение соли сопровождающееся выделением CO₂ (1):



В инертной среде термолитиз проходит в две стадии: через образование промежуточного оксалата железа(II) по реакции (1) и окончательного термолитиза FeC₂O₄ при температурах выше 310 °С (2):



Кривые синхронного термического анализа представлены на Рисунке 9. Твердые продукты термолитиза представлены смесью фаз магнетита Fe₃O₄, маггемита γ-Fe₂O₃ и металлического железа α-Fe (Рисунок 10.а). Образование этих фаз указывает на диспропорционирование вюститита FeO (3):



Магнетит, образующийся при данном процессе, вероятно, оказывается нестехиометрическим, и при нагреве из него частично формируется фаза маггемита.

В окислительной среде процесс кажется одностадийным, однако известно, что даже в этом случае изначально формируется фаза безводного оксалата железа(II) [6]. Поэтому здесь параллельно протекают процессы (1) и (4):



Образующийся при окислительном термолитизе оксалатов железа плохо окристаллизованный (или аморфный) Fe₂O₃ формирует фазу ферригидрита [7], которую мы обнаружили, проведя рентгенофазовый анализ (Рисунок 10.б). Конечным продуктом термолитиза оксалатов железа в окислительной среде является гематит, который образуется при дальнейшем прогреве ферригидрита.

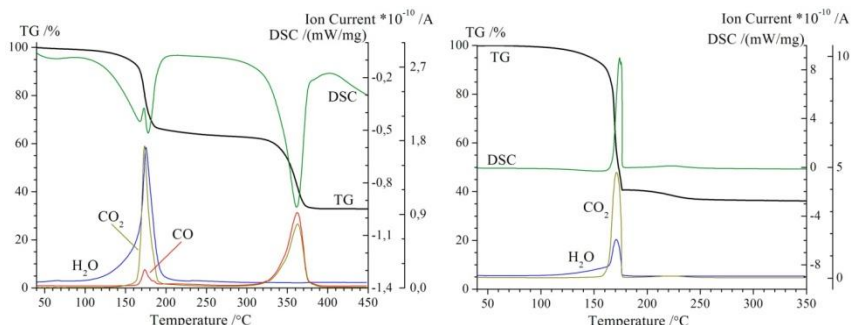


Рисунок 9 – Данные синхронного термического анализа тетрагидрата оксалата железа(III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в инертной (слева) и окислительной (справа) атмосферах. Скорость нагрева составляет 5 и 3 °C/мин, соответственно.

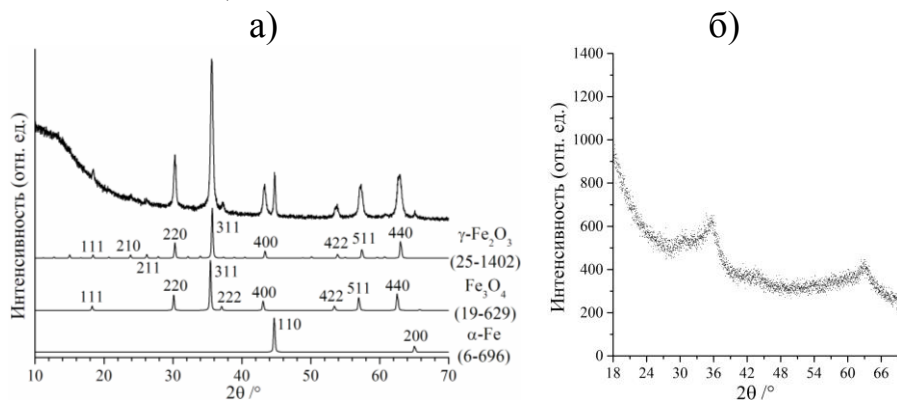


Рисунок 10 – Дифрактограммы продуктов разложения тетрагидрата оксалата железа(III) в (а) инертной и (б) окислительной средах

Обнаружено, что матрица оказывает существенное влияние на процессы, протекающие при термолизе оксалата железа(III), помещенного в мезопоры структурированного кремнезема SBA-15 (Рисунки 11 и 12). Оказалось, что выделение CO_2 , связанное с распадом оксалата железа(III) до оксалата железа(II) (1), при термолизе образцов 1-SBA3 и 1-SBA5 начинается уже при 80 °C (вместо 150 °C для свободного прекурсора). Кроме того, пики газовыделения на втором этапе термолиза (2, 3) в инертной атмосфере смещаются на 30-40 °C в сторону меньших температур. Фазовый анализ образцов проведен методом мессбауэровской спектроскопии (Таблица 3).

Во втором параграфе четвертой главы приведены результаты исследований термолиза прекурсора в мезопорах. При рассмотрении разложения оксалата железа(III) в инертной атмосфере полученные данные оказались не вполне однозначны. С одной стороны, отсутствие фазы $\alpha\text{-Fe}$ в

продуктах термолитиза и локальное повышение давления CO_2 внутри матрицы позволяют сделать предположение о протекании реакции (5):



вместо или совместно с ожидаемым диспропорционированием вюститита (4). С другой стороны, высокодисперсная фаза активного металлического железа может успевать вступать в реакцию с атмосферным кислородом до или во время проведения фазового анализа.

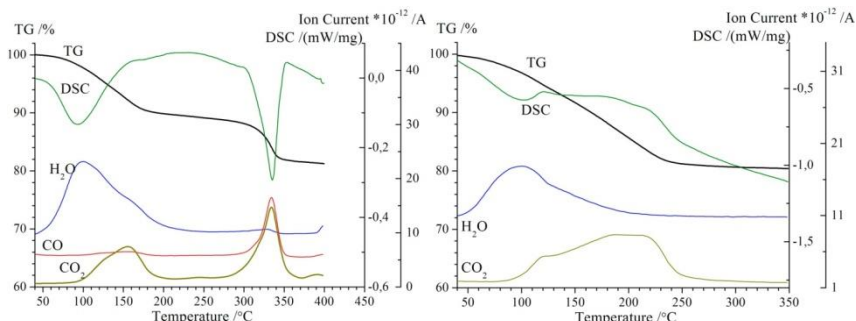


Рисунок 11 – Данные синхронного термического анализа образца 1-SBA3 в инертной (слева) и окислительной (справа) атмосферах. Скорость нагрева составляет 5 и 3 °C/мин, соответственно

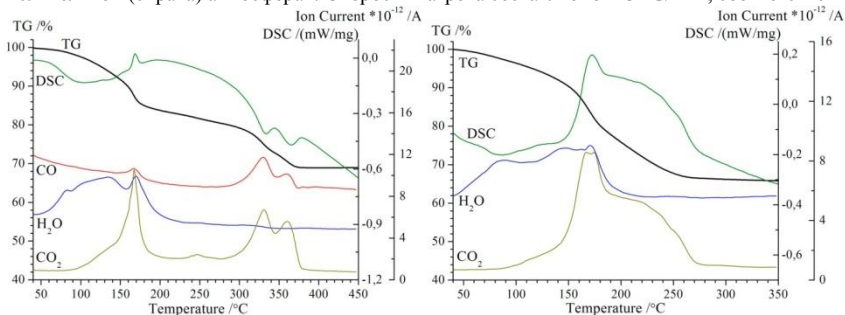


Рисунок 12 – Данные синхронного термического анализа образца 1-SBA5 в инертной (слева) и окислительной (справа) атмосферах. Скорость нагрева составляет 5 и 3 °C/мин, соответственно

В окислительной среде, вследствие диффузионных затруднений процессов удаления CO_2 и поступления кислорода, оксалат железа(III), помещенный в мезопористый кремнезем, способен претерпевать разложение по реакциям (2, 3, 5) или даже вести себя как при термолитизе в атмосфере конверсионных газов [8]. Поскольку со временем в матрицу успевает поступить достаточное количество кислорода, конечный продукт остается, вероятно, тем же, что при окислительном термолитизе свободного оксалата железа(III). Однако в этом случае температурный диапазон для данного этапа разложения растягивается до тех пор, пока необходимое количество кислорода не будет подведено к реакционной зоне. В ходе исследований

было зарегистрировано смещение температуры окончания термоллиза на 100 °С по сравнению с разложением исходного прекурсора.

Таблица 3 – Параметры мессбауэровских спектров образцов серии 1 после термоллиза

Условия термоллиза	δ (мм/с)	$\Delta E_Q/\epsilon_Q$ (мм/с)	H (Т)	A _R (%)	Состав
T=400°C	0.346	0.68	–	39.7	ферригидрит
Ar	0.347	1.18	–	60.3	аморфный оксид железа
T=350°C	0.343	0.67	–	67.1	ферригидрит
Ar + 20%O ₂	0.356	1.14	–	32.9	аморфный оксид железа
T=450°C	0.344	0.74	–	19.2	ферригидрит
Ar	0.352	1.24	–	45.9	аморфный оксид железа
	0.273	-0.03	49.1	17.9	магнетит (тетраэдр.)
	0.702	0.02	46.5	17.0	магнетит (октаэдр.)
T=350°C	0.342	0.73	–	59.1	ферригидрит
Ar + 20%O ₂	0.340	1.24	–	40.9	аморфный оксид железа

Данные синхронного термического анализа представлены в Таблице 4. Следует отметить, что форма кривых, снятых при синхронном термическом анализе образца 1-SBA5, может быть описана суперпозицией соответствующих кривых, наблюдающихся при термоллизе прекурсора и образца 1-SBA3.

Таблица 4 – Данные синхронного термического анализа прекурсора Fe₂(C₂O₄)₃•4H₂O и образцов серии 1: 1-SBA3 и 1-SBA5

Образец	Атмосфера	Выделение H ₂ O	Выделение CO ₂	Выделение CO	Потеря массы
Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ •4H ₂ O	Ar	100-210 °С	150-200; 310-400 °С	310-400 °С	67,1 %
	Ar + 20%O ₂	110-180 °С	150-180 °С	-	63,8 %
1-SBA3	Ar	до 220 °С	80-200; 270-400 °С	270-400 °С	18,7 %
	Ar + 20%O ₂	до 220 °С	80-280 °С	-	19,6 %
1-SBA5	Ar	до 230 °С	80-210; 280-380 °С	280-380 °С	31,0 %
	Ar + 20%O ₂	до 220 °С	80-280 °С	-	34,2 %

Поскольку были взяты малые количества соли, недостаточные для полного заполнения пор, было выдвинуто предположение о том, что аморфный оксалат железа(III), находящийся внутри поры, легко поглощает воду с образованием раствора, заполняющего пору. В результате новые порции раствора не могут проникнуть внутрь при последующих пропитках и часть оксалата железа(III) остается на внешней поверхности матрицы SBA-15

в виде крупных кристаллитов. Эта гипотеза была подтверждена данными рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии.

В пятой главе обсуждаются результаты исследования двух серий образцов, приготовленных с использованием разных методик импрегнирования матрицы раствором прекурсора и концентрирования железосодержащей фазы внутри мезопор. Качественный фазовый состав образцов был исследован и сопоставлен с условиями термоллиза и последующего прогрева.

В первом параграфе пятой главы рассматриваются образцы серии 2, которые были приготовлены по методике 4-кратного повторения следующих процедур: импрегнирования матрицы водным раствором (45 г/л) оксалата железа(III), сушки на плите (70 °C, 1 час), термоллиза (при 200 °C, 3 часа в воздушной атмосфере, образец 2-SBA). Далее образцы прогревались при 350 °C в воздушной (образец 2-SBA1) и восстановительной (образец 2-SBA2) атмосферах (Таблица 5).

Таблица 5. Сводная таблица данных по образцам серии 2

Образцы	2-SBA	2-SBA1	2-SBA2
Прекурсор	оксалат железа(III)	2-SBA	2-SBA
Атмосфера термоллиза/спекания	воздух	воздух	Ar + 5%H ₂
Температура обработки	200 °C	350 °C	350 °C
Время обработки	3 ч	3 ч	4 ч
Фазовый состав	аморфный оксид железа, ферригидрит	аморфный оксид железа, ферригидрит	магнетит и/или маггемит
Оценка размера частиц, нм	МУРР: 4.6 и 15.2; ПЭМ: 5	МУРР: 5.4 и 21.2; ПЭМ: 5	ОКР: 8-9; ПЭМ: 5 и 10-20

Исследование морфологии образцов показало следующее:

- в образцах 2-SBA и 2-SBA1 формируются массивы сферических частиц размером около 5 нм, упорядоченных в мезопорах (Рисунок 13) или сливающихся друг с другом с образованием удлинённых частиц с поперечным размером около 5 нм (Рисунок 14);

- в образце 2-SBA2 наблюдается частичное разрушение пористой структуры матрицы (Рисунок 15.а) и выделение наночастиц оксида железа. При этом некоторая доля частиц выходит на поверхность матрицы. Вышедшие на поверхность частицы хорошо видны при высоком увеличении, их приблизительный размер составляет 10–20 нм (Рисунок 15.б).

Результаты исследований образцов методом адсорбции азота представлены в Таблице 6. Сравнительный анализ показывает, что при введении в поры кремнеземной матрицы оксида железа, а затем и при отжиге базового образца (2-SBA) наблюдается уменьшение удельной поверхности материала, что объясняется заполнением пор и укрупнением сформированных в них частиц оксида. Довольно слабое изменение удельной

поверхности образца 2-SBA2, позволяет утверждать, что значительного разрушения матрицы и выхода частиц на поверхность не происходит, поскольку увеличение диаметра частиц в 2–4 раза на данном масштабе должно приводить к большому падению удельной поверхности.

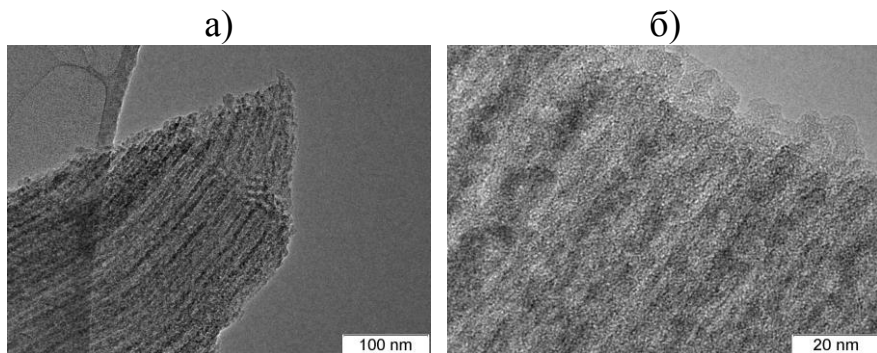


Рисунок 13 – Изображения образца 2-SBA, полученные методом ПЭМ высокого разрешения

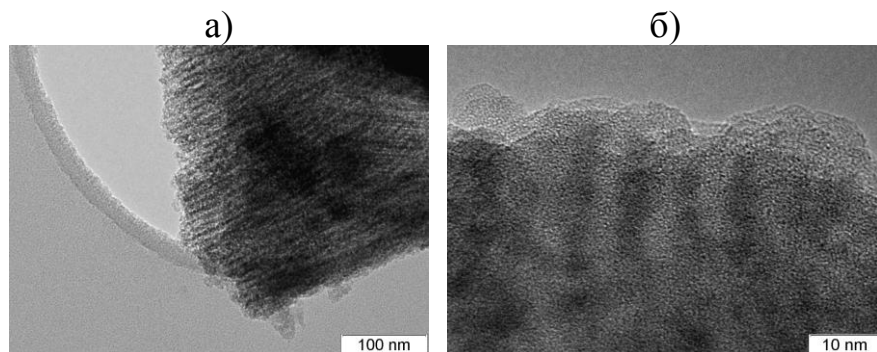


Рисунок 14 – Изображения образца 2-SBA1, полученные методом ПЭМ высокого разрешения.

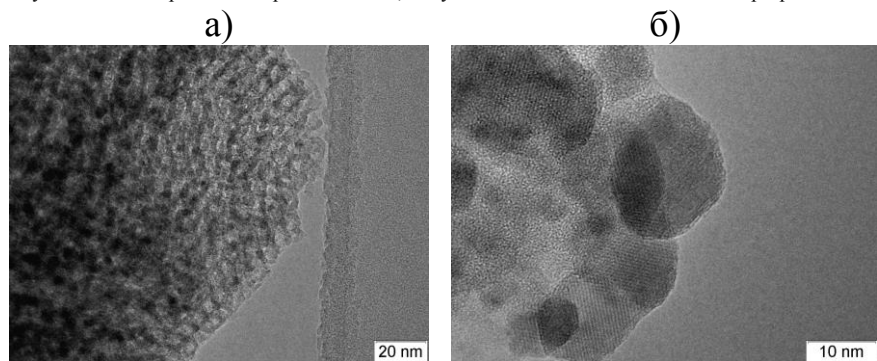


Рисунок 15 – Изображения образца 2-SBA2, полученные методом ПЭМ высокого разрешения.

Таблица 6 – Данные исследования текстурных характеристик методом адсорбции азота и анализа распределения железа в исходной матрице и образцах

Образцы	SBA-15	2-SBA	2-SBA1	2-SBA2
Удельная площадь поверхности, м ² /г	533	304	297	269
Удельный объем пор, см ³ /г	0.66	0.14	0.14	0.13
Диаметр пор (4V/A), нм	7.4	1.8	1.8	1.9
Параметр ячейки, нм	10.4			
Отношение Fe/Si, масс. доли	–	–	0.57-0.64	0.62-0.73

Во втором параграфе пятой главы рассматриваются образцы серии 3, которые были получены импрегнированием матрицы SBA-15 высококонцентрированным (концентрация Fe³⁺ составляет около 80 г/л) водным раствором свежеполученного оксалата железа(III) с последующим низкотемпературным термолизом и спеканием в различных условиях (Таблица 7).

Таблица 7 – Сводная таблица данных для образцов серии 3. Обозначение FH дано для фазы ферригидрита

Образцы	3-SBA11	3-SBA12	3-SBA21	3-SBA22	3-SBA23	3-SBA24
Предшественник	Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , SBA-15	3-SBA11	Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , 3-SBA12	3-SBA21	3-SBA22	3-SBA21
Процедура синтеза	пропитка, сушка 2 ч, 70 °C	термолиз (воздух) 200 °C, 3 ч	пропитка, сушка 2 ч, 70 °C	термолиз (воздух) 200 °C, 3 ч	нагрев (воздух) 500 °C, 3 ч	термолиз (форвакуум) 400 °C, 3 ч
Фазовый состав	Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃	FH, аморф. оксид железа	FH, аморф. оксид железа, Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃	FH, аморф. оксид железа	α-Fe ₂ O ₃ , FH	Fe ₃ O ₄ , α-Fe
Размер ОКР, нм	-	-	-	-	27 (гематит)	17 (магнетит)

Исследование образца 3-SBA22 методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии показало, что данный образец аналогичен представленным выше образцам серии 2 (2-SBA и 2-SBA1). В состав образца, вероятно, также входят наноразмерные ферригидрит и аморфный оксид железа.

Нагрев рентгеноаморфного образца 3-SBA22 на воздухе при 500 °C (образец 3-SBA23) приводит к появлению в мессбауэровском спектре хорошо разрешенного магнитного секстета. По характерной величине сверхтонкого поля (16.54 Тл) можно без сомнения идентифицировать данную фазу как крупнокристаллический гематит, который расположен не в порах матрицы. Дублетом в спектре, вероятно, представлен набор суперпарамагнитных наноразмерных частиц гематита, инкапсулированных в матрицу, что

помешало их спеканию. Исходя из соотношения площадей спектров, можно сказать, что около 1/3 всего гематита является нанокристаллическим.

Термолиз образца 3-SBA21 в вакууме при 400 °С (образец 3-SBA24) дает спектр, в котором присутствуют два секстета, соответствующих нестехиометрическому магнетиту, а также суперпарамагнитный дублет – спектр от более мелких частиц магнетита. Дублет обусловлен наличием наночастиц магнетита, поскольку его параметры заметно отличаются от параметров, наблюдавшихся для фазы ферригидрита.

Результаты исследований, проведенных с помощью мессбауэровской спектроскопии, хорошо согласуются с данными рентгеноструктурных исследований: во всех случаях результаты обработки спектров указывают на существование фаз, которые регистрируются на рентгеновских дифрактограммах. Довольно большие значения размера ОКР образцов 3-SBA23 и 3-SBA24 с высокой вероятностью свидетельствуют о выходе железосодержащих фаз на поверхность кремнеземной матрицы.

Сравнительный анализ эффективности методик введения оксидов железа в поры мезопористой матрицы SBA-15 представлен в Таблице 8.

Таблица 8 – Сравнение условий получения образцов и оценка количества железа

	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Концентрация Fe^{3+} в растворе прекурсора, г/л	7.5	11	80
Количество пропиток	3 и 5	4	1 и 2
Количество стадий промежуточного термолиза	-	4	1 и 2
Оценка достигнутого весового содержания железа в наноккомпозитах, масс. %	7 (1-SBA3) и 11 (1-SBA5) (после термолиза в окислительной атмосфере)	16-20	29 (3-SBA12) 39 (3-SBA22)

Выводы

1. На основании исследования гидратных форм оксалата железа(III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $9 \geq n \geq 2$, обнаружена и впервые описана аморфная форма оксалата железа(III), которая переходит в кристаллический тетрагидрат оксалата железа(III) при дегидратации.

2. Обнаружено, что значения параметров мессбауэровских спектров (изомерного сдвига и квадрупольного расщепления) образцов аморфной фазы оксалата железа(III) схожи с параметрами для спектров образцов, полученных импрегнированием мезопористого кремнезема, водным раствором оксалата железа(III), что указывает на стабилизацию аморфного состояния гидрата оксалата железа(III) в порах матрицы.

3. Обнаружено существенное влияние матрицы на процессы, происходящие при термоллизе гидрата оксалата железа, помещенного в поры матрицы. Обнаружено снижение температуры начала термоллиза на несколько десятков градусов, что объясняется повышением реакционной способности частиц оксалатов железа.

4. Показано, что при проведении термоллиза в мезопорах в инертной атмосфере протекают одновременно реакции диспропорционирования вюститита и его взаимодействие с CO_2 . В окислительной среде, вследствие затруднения процессов удаления CO_2 , выделяющегося при термоллизе ферриоксалата железа, и поступления кислорода, верхняя граница температурного диапазона протекания реакции повышается на 100 °C.

5. Методом пропитки с последующим нагреванием в различных условиях получены нанокмпозиты на основе мезопористого кремнезема SBA-15 и различных оксидов железа с высоким содержанием оксидных фаз (до 39 масс. % железа в образце), проявляющие суперпарамагнитные свойства. Показано, что фазовый состав и морфологию оксидных частиц можно контролировать изменением состава реакционной атмосферы при термоллизе и массовой доли прекурсора в образце.

Список цитируемой литературы

1. Ancharov, A.I. A new station at 4th beamline of the VEPP-3 storage ring / A.I. Ancharov, A.Yu. Manakov, N.A. Mezentsev, B.P. Tolochko, M.A. Sheromov, V.M. Tsukanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Sect. A. – 2001. – 470. – Is. 1–2. – P. 80–83.

2. Larichev, Yu.V. Advances in small-angle x-ray scattering for the study of supported catalysts / Yu.V. Larichev, F.V. Tuzikov // Journal of Applied Crystallography. – 2013. – V. 46. – Is. 3. – P. 752–757.

3. Ahouari, H. Unraveling the structure of iron(III) oxalate tetrahydrate and its reversible Li insertion capability/ H. Ahouari, G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, M.-T. Sougrati, M. Saubanere, M. Courty, N. Recham, J.-M. Tarascon // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – Is. 5. – P. 1631–1639.

4. D'Antonio, M.C. Spectroscopic investigations of iron(II) and iron(III) oxalates / M.C. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiola, A.C. Gonzalez-Baro, E.J. Baran, R.C. Mercader // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2009. – V. 20. – No. 3. – P. 445–450.

5. Болдырев В.В. Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). – Новосибирск: Издательство СО РАН, 1997. – 303 с.

6. Hermankova, P. Thermal decomposition of ferric oxalate tetrahydrate in oxidative and inert atmospheres: the role of ferrous oxalate as an intermediate / P.

Hermankova, M. Hermanek, R. Zboril // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – P. 1110–1118.

7. Chappell, H.F. Structure of naturally hydrated ferrihydrite revealed through neutron diffraction and first-principles modeling / H.F. Chappell, W. Thom, D.T. Bowron, N. Faria, Ph.J. Hasnip, J.J. Powell. // *Physical Review Materials*. – 2017. – V. 1. – Is. 3. – Article ID: 036002. – 8pp.

8. Hermanek, M. Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases / M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – V. 16. – Is. 13. – P. 1273–1280.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Тяпкин, П.Ю. Особенности структуры гидратных форм оксалата железа(III) / П.Ю. Тяпкин, С.А. Петров, А.П. Чернышев, А.И. Анчаров, Л.А. Шелудякова, Н.Ф. Уваров // *Журнал структурной химии*. – 2016. – Т. 57. – №6. – С. 1195–1201.

2. Tyapkin, P.Yu. Properties of iron oxides inserted into SBA-15 mesoporous silica / P.Yu. Tyapkin, S.A. Petrov, A.P. Chernyshev, Yu.V. Larichev, S.D. Kirik, P.A. Gribov, N.F. Uvarov // *Materials Today Proceedings*. – 2017. – V. 4. – Is. 11. – P. 11392–11395.

3. Тяпкин, П.Ю. Физико-химические свойства высокодисперсных оксидов железа, полученных внутри мезопористого кремнезема / П.Ю. Тяпкин, С.А. Петров, А.П. Чернышев, Н.Ф. Уваров // *Журнал общей химии*. – 2018. – Т. 88. – Вып. 6. – С. 884–888.

4. Тяпкин, П.Ю. Влияние мезопористой матрицы на термическое разложение оксалата железа(III) / П.Ю. Тяпкин, С.А. Петров, А.П. Чернышев, К.Б. Герасимов, Н.Ф. Уваров // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2018. – Т. 26. – № 5. – С. 533–538.

Тезисы докладов и статьи в сборниках трудов конференций:

1. Тяпкин П.Ю. Синтез и исследование методом мессбауэровской спектроскопии наноразмерных частиц оксидов железа в мезопористых матрицах // Студент и научно-технический прогресс: Химия: тез. докл. LI Междунар. науч. студ. конф. 12-18 апреля 2013 г. Новосибирск, 2013. С. 157.

2. Тяпкин П.Ю. Синтез и исследование наноразмерных частиц оксидов железа, полученных термоллизом оксалата железа (III) // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: тез. докл. II Всеросс. конф. (с междунар. участием) 25-28 октября 2015 г. Новосибирск, 2015. С. 94.

3. Tyapkin P.Yu., Petrov S.A., Chernyshov A.P., Uvarov N.F. Study on thermolysis of ferric oxalate embedded into SBA-15 mesoporous silica material // *Proceedings of the 24th Annual International Conference on Composites/Nano*

Engineering (ICCE-24) 17-23 July, 2016 (David Hui, ed., CD-ROM). Haikou, Hainan Island, China, 2016. P. 503-504.

4. Tyapkin P.Yu., Petrov S.A, Chernyshev A.P., Larichev Yu.V., Gribov P.A., Uvarov N.F. Physical and chemical properties of iron oxides inserted into SBA-15 mesoporous silica // Proceedings of the Russia-Japan Conference “Advanced Materials – 2016: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures”, Novosibirsk State University, 30 October-3 November 2016. Novosibirsk, 2016. P. 49.

5. Тяпкин П.Ю., Петров С.А., Чернышев А.П., Уваров Н.Ф. Физические и химические свойства оксидов железа, помещенных внутрь мезопористого силикагеля SBA-15 // Химические технологии функциональных материалов: тез. докл. III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, НГТУ, 27-29 апреля 2017 г. Новосибирск, 2017. С. 306-307.

6. Tyapkin P.Yu., Petrov S.A, Chernyshev A.P., Gerasimov K.B., Uvarov N.F. Thermolysis of ferric oxalate in SBA-15 mesoporous silica // Proceedings of the International Conference on Engineering and Technology (ICET - 2018), 14-15 June, 2018 (Online).

7. Tyapkin P.Yu., Petrov S.A, Chernyshev A.P., Gerasimov K.B., Uvarov N.F. Impact of the mesoporous matrix on the thermal decomposition of iron(III) oxalate // Proceedings of the V International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (FBMT - 2018), June 25-28, 2018, Novosibirsk, p.126.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Уварову Н.Ф. за руководство, постановку задачи и обсуждение полученных результатов, а также Петрову С.А. за его помощь на протяжении всей работы. Автор выражает благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН: Тимаковой Е.В., Сидельникову А.А., Матвиенко А.А., Анчарову А.И., Бохонову Б.Б., Булиной Н.В., Герасимову К.Б., Матейшиной Ю.Г., Просанову И.Ю., Чуприковой Т.А., Шарафутдинову М.Р., Шацкой С.С. А также сотрудникам других институтов: Цыбуле С.В. (ИК СО РАН), Герасимову Е.Ю. (ИК СО РАН), Ларичеву Ю.В. (ИК СО РАН), Шелудяковой Л.А. (ИНХ СО РАН).

Автор выражает отдельную благодарность Кирику С.Д. (Сибирский федеральный университет) за предоставленные образцы мезопористого диоксида кремния SBA-15.