

На правах рукописи



Пикурова Елена Витальевна

**ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНООБМЕННОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ $Y_3M'_5O_{12}$ и $M''Al_2O_4$
($M' = Fe, Al$; $M'' = Co, Ni$), НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА И ЕГО ОКСИДОВ**

05.17.01 — Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск - 2018

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

Сайкова Светлана Васильевна – доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Сачков Виктор Иванович – доктор химических наук, доцент, Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, заведующий лабораторией «Инновационно-технологический центр»

Булавченко Ольга Александровна – кандидат химических наук, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 11 декабря 2018 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (факс: +7(391)242-41-08, e-mail: dissovet@icct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.075.05,
доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Бурное развитие современной науки и техники предъявляет высокие требования к функциональным материалам, яркими представителями которых являются сложные оксиды со структурами шпинели и граната, широко используемые как катализаторы, сенсоры, компоненты магнитных устройств и др. Методы их получения, по мнению многих исследователей, должны обеспечивать возможность регулировки дисперсности, морфологии, структурных характеристик и других свойств образующихся продуктов. Эта задача должна решаться еще на стадии синтеза прекурсоров, а достигнутые результаты сохраняться на пути к целевому продукту. Однако основным способом синтеза сложных оксидных материалов по-прежнему является твердофазный метод, в котором готовые оксиды многократно истираются в шаровых мельницах и подвергаются длительному высокотемпературному обжигу. В результате образуются агломерированные и неоднородные по составу продукты. В то же время при использовании метода химического соосаждения достигается смешение компонентов на молекулярном уровне, что обеспечивает формирование гомогенных по структуре и составу продуктов. Осаждение, как правило, проводят растворами аммиака или гидроксида натрия, однако при небольшом избытке осадителя образуются основные соли, а в сильнощелочных средах возможно протекание побочных процессов. Кроме того, приходится уделять особое внимание стадии промывки осадка, поскольку примесные анионы и катионы осадителя могут изменять свойства получаемых материалов. Также при синтезе многокомпонентных систем возникают дополнительные трудности, связанные с различными скоростями, полнотой и временем осаждения катионов металлов вследствие неодинаковых величин произведений растворимости, что приводит к нарушению стехиометрии в продукте.

Одним из альтернативных путей эффективного решения указанных проблем является использование ионообменной технологии с применением ионообменных смол как реагентов. В данной работе показано, что процессы ионного обмена, широко используемые в химической, энергетической и других отраслях промышленности, являются весьма перспективными и актуальными для создания химически чистых функциональных керамических и металлических материалов с широким спектром практического применения. Следует отметить, что разработке и применению технологии ионообменного синтеза посвящены труды Вулиха А.И., Сенявина М.М., Богатырева В. Л., однако как особый метод получения химически чистых веществ он не нашел широкого распространения, в литературе сообщается о получении гидрозолей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$, которые сложно синтезировать традиционными

способами. Дальнейшее изучение ионообменного синтеза, в частности, с применением анионообменной смолы АВ-17-8, продолжила группа исследователей под руководством Пашкова Г.Л. и за последнее десятилетие разработала и запатентовала способы получения целого ряда индивидуальных соединений: основного карбоната кобальта (II), α -Co(OH)₂, α -Ni(OH)₂, ZrO₂, CoC₂O₄·2H₂O, NiC₂O₄·2H₂O. Данная работа направлена на расширение области применения ионообменного синтеза для получения многокомпонентных оксидных систем.

В диссертационной работе для получения прекурсоров сложных оксидных структур, а также наночастиц Co, CoO и Co₃O₄ предложено использовать в качестве реагента - осадителя анионообменную смолу АВ-17-8(OH), которая к тому же в результате ионного обмена сорбирует мешающие примесные анионы из реакционного раствора. Конкурентным преимуществом этого метода является обеспечение постоянства реакционных условий и осуществление анионообменного осаждения в стационарном режиме при заданном значении pH, что приводит к однородности продукта по составу и морфологии.

В работе в качестве объектов исследования были выбраны железо- и алюмоиттриевые гранаты (ЖИГ - Y₃Fe₅O₁₂, АИГ - Y₃Al₅O₁₂), никелевые (NiAl₂O₄) и кобальтовые (CoAl₂O₄) шпинели, а также гибридные органо-неорганические материалы на основе альфа-модификации гидроксида кобальта (II). Повышенный интерес к изучению этих соединений обусловлен сочетанием в них специфических физико-химических свойств, что позволяет этим материалам быть востребованными в различных сферах современной промышленности, таких как электроника, лазерная техника, производство катализаторов и керамики.

Таким образом, актуальность данной работы обусловлена важными фундаментальными и прикладными аспектами, связанными с установлением общих закономерностей совместного анионообменного осаждения гидроксидов, значительно отличающихся величинами произведения растворимости, а также необходимостью разработки новых методов синтеза многокомпонентных оксидных соединений и создания на их основе наноструктурированных функциональных неорганических материалов, удовлетворяющих потребностям современного общества.

Целью работы является расширение границ применения метода анионообменного осаждения для получения сложных оксидных систем (CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, Y₃Fe₅O₁₂, Y₃Al₅O₁₂ и др.), а также гибридных материалов на основе α -Co(OH)₂ как нанореакторов для направленного синтеза высокодисперсных соединений.

Задачи исследования:

1. Разработать методики и подобрать условия анионообменного синтеза прекурсоров, содержащих смеси гидроксидов $Y(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, $Y(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ и $Al(OH)_3$, $Co(OH)_2$ и $Al(OH)_3$, значительно отличающихся величинами pH начала образования.

2. Подобрать температурно-временные режимы обработки прекурсоров с целью получения сложных оксидных систем со структурой граната и шпинели и провести характеризацию полученных образцов комплексом физико-химических методов анализа.

3. Определить влияние концентрации иона-хромофора Co^{2+} или Ni^{2+} в алюмошпинелях на оптические свойства пигментов, полученных анионообменным синтезом.

4. Установить закономерности формирования и химической модификации слоистого нанореактора на основе $\alpha-Co(OH)_2$ для синтеза высокодисперсных веществ на примере наночастиц кобальта и его оксидов.

5. Провести исследование процесса сольвотермического разложения гибридного органо-неорганического материала на основе $\alpha-Co(OH)_2$ и додецилсульфата натрия ($\alpha-Co(OH)_2@SDS$) в н-октаноле и углеводородных маслах и установить влияние условий процесса на состав и свойства образующихся продуктов.

Научная новизна работы.

1. Предложен новый подход к синтезу наноструктурированных многокомпонентных оксидных материалов $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$, в основе которого лежит совместное анионообменное осаждение гидроксидных прекурсоров стехиометрического состава с использованием анионообменной смолы АВ-17-8(OH) с последующей термообработкой полученных продуктов при температурах 600 - 900 °С.

2. Впервые получен слоистый гибридный органо-неорганический материал $\alpha-Co(OH)_2@SDS$ с рекордной величиной межслоевого расстояния равной 44 Å.

3. Показано, что в ходе сольвотермолиза одного и того же прекурсора $\alpha-Co(OH)_2@SDS$, варьируя условия осуществления процесса, можно получать различные материалы, такие как $CoCO_3$, Co_3O_4 , CoO или Co^0 .

Практическая значимость работы.

1. Разработаны составы и получены образцы керамических пигментов на основе $CoAl_2O_4$ (Патент РФ № 2484025) и $NiAl_2O_4$ (Патент РФ № 2482143), отличающихся термической, химической и световой стойкостью, для производства надглазурных и подглазурных красок.

2. Разработаны способы синтеза $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$, защищенные патентами РФ № 2509625 и № 2576271, показана возможность использования ферритмагнитного $Y_3Fe_5O_{12}$ как технологически удобного и доступного исходного компонента для миниатюрных магнитооптических устройств.

3. Разработаны методики получения слоистых нанореакторов на основе α - $Co(OH)_2$, отличающиеся межслоевым расстоянием и природой внедренного аниона, в ходе сольвотермического разложения которых образуются суперпарамагнитные частицы кобальта, капсулированные углеродом, а также безводный $CoCO_3$ и оксид Co_3O_4 , находящие широкое практическое применение.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования анионообменного осаждения с использованием анионита АВ-17-8(OH) смесей гидроксидов металлов, значительно различающихся величинами pH начала образования.

2. Данные о составе, структуре, морфологии, магнитных и оптических свойствах наноструктурированных многокомпонентных оксидных соединений $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$.

3. Результаты исследования процесса синтеза и химической модификации гибридных слоистых нанореакторов на основе α - $Co(OH)_2$ с применением анионообменного осаждения.

4. Результаты изучения влияния условий сольвотермического разложения α - $Co(OH)_2@SDS$ на состав и морфологию полученных продуктов.

5. Данные спектроскопических, магнитооптических, микроскопических и дифракционных исследований наночастиц кобальта и его оксидов CoO и Co_3O_4 , а также основанные на их интерпретации представления о структуре образующихся частиц.

Личный вклад автора состоит в систематизации литературных данных по теме диссертации, в проведении основного объема описанных экспериментальных работ, анализе, обработке и интерпретации данных о свойствах синтезированных материалов, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Достоверность и обоснованность научных результатов. Подтверждены использованием фундаментальных положений теории ионного обмена и методов межфазного распределения; обеспечены современным сертифицированным научным оборудованием Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН; непротиворечивостью полученных результатов и выводов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г.Екатеринбург, 2011 г.); IV Всероссийской молодежной конференции по химической технологии (г.Москва, 2012 г.); IV,V,VI,VII Международных Конгрессах «Цветные металлы и минералы» (г. Красноярск, 2012-2015 гг.); Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (г.Бийск, 2012 г.); X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (г.Москва, 2013 г.); VII Школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (г.Улан-Удэ, 2013 г.).

Связь темы с планами института.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами НИР по проекту СО РАН V.46.1.2 «Исследования гетерофазных процессов и развитие научных основ гидрометаллургических и комбинированных технологий рациональной переработки сложного природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологической продукции». В том числе при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 16-33-00043 мол_а (руководитель) и № 18-43-243014 р_мол_а (руководитель).

Публикации: Основные результаты диссертационной работы изложены в 21 научных публикациях, в том числе в 7 статьях в журналах из перечня ВАК. Получено 5 патентов РФ.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы из 181 наименования. Работа изложена на 111 страницах, включает 37 рисунков, 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, даны сведения об апробации результатов, указан личный вклад автора.

В **первой главе** диссертации проведен аналитический обзор методов получения и применения оксидных систем со структурами шпинели и граната. Показано, что основными проблемами химического соосаждения гидроксидных прекурсоров многокомпонентных систем являются: сложность одновременного осаждения катионов с различными величинами $PP_{M(OH)_x}$; необходимость тщательного

контроля pH осаждения; загрязнение осадка ионами осадителя, что в результате может спровоцировать нарушение стехиометрии продукта и изменить его свойства. Однако перечисленные недостатки могут быть преодолены посредством использования анионообменных смол в качестве реагентов-осадителей. В этом случае осуществление процесса анионообменного осаждения происходит в стационарном режиме при постоянном значении pH, к тому же смола поглощает примесные анионы из реакционного раствора, что в совокупности способствует образованию гомогенного прекурсора с высокой реакционной способностью. Но данный метод недостаточно изучен и в литературе мало информации о синтезе многокомпонентных систем анионообменным осаждением.

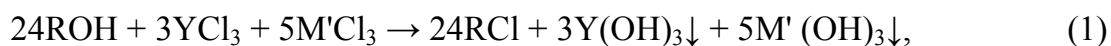
Рассмотрены также методы получения оксидных и металлических частиц кобальта, в том числе, сольвотермическим синтезом, с помощью которого можно получить стабильные дисперсные фазы с определенными структурными и размерными характеристиками. В качестве альтернативных кобальтсодержащих прекурсоров показаны преимущества использования нанореакторов на основе слоистого гидроксида кобальта (II), позволяющих проводить синтез в ограниченном объеме, а, значит, регулировать межслоевое расстояние и размер частиц. С учётом анализа современного состояния обсуждаемых в главе проблем были сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** изложены методики получения материалов, а также методы исследования их физико-химических свойств. Подготовку ионитов, использованных в работе, а также определение их физико-химических свойств осуществляли в соответствии с ГОСТ 20298-74. Количественный состав твердых образцов и содержание элементов в растворе определяли химическим анализом по стандартным методикам. Для исследования фазового состава, размера и морфологии материалов использовались методы РФА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии в комплексе с энергодисперсионным анализом, электронографией, ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием. Термохимические превращения прекурсоров изучали методом синхронного термического анализа. Спектральные характеристики образцов и их магнитные свойства изучали методами спектроскопии диффузного отражения и магнитно-кругового дихроизма. Состав поверхности частиц, химическое состояние атомов на поверхности определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES).

В **третьей главе** представлены результаты синтеза и исследования свойств оксидных систем $Y_3M'_5O_{12}$ и $M''Al_2O_4$ ($M' = Fe, Al$; $M'' = Co, Ni$).

Получение $Y_3M'_5O_{12}$ ($M' = Fe, Al$) с применением анионообменного осаждения. Для получения гранатов с воспроизводимыми свойствами важно достигнуть в прекурсор стехиометрического соотношения катионов металлов, то есть добиться их полного осаждения. Также важным фактором является получение продукта, не содержащего примесей исходных реагентов, которые кардинально могут повлиять на физико-химические параметры материала. Так, полученные нами результаты показали, что при реагентом осаждении ($NH_3 \cdot H_2O$ либо $NaOH$) образуются прекурсоры гранатов с нарушенной стехиометрией, загрязненные ионами натрия и хлора, осаждение гидроксидов металлов происходит не полностью. Как следствие, после их обжига образование чистой фазы граната не наблюдалось. В связи с этим, в данной работе мы провели синтез прекурсоров гранатов в присутствии анионита АВ-17-8(OH).

Процесс анионообменного осаждения можно описать следующим уравнением:



где ROH, RCl – анионит АВ-17-8 в OH- и Cl- формах; M' – Fe или Al.

Анионообменное осаждение прекурсоров гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) и $Y_3Al_5O_{12}$ (АИГ) проводили из хлоридных либо нитратных растворов иттрия и алюминия или железа с концентрацией 0,25 М. Методом кондуктометрии было установлено различие в скоростях анионообменного осаждения гидроксидов иттрия и железа (III), а также иттрия и алюминия. Осаждение гидроксида иттрия происходит гораздо медленнее железа (III) и алюминия, поэтому при одновременном осаждении металлов не достигается их стехиометрическое соотношение в осадке. Т.о., для получения стехиометрических прекурсоров гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ был разработан двухступенчатый метод: анионит на 15 мин приводился в контакт с раствором соли иттрия (первая стадия), а затем в систему добавлялся раствор соли железа (III) (алюминия) и процесс продолжался еще 5 мин (вторая стадия). В данных условиях удалось добиться практически полного осаждения гидроксидов, фаза анионита удерживает не более 2 % металлов, а полученные продукты соответствуют стехиометрии граната. Установили, что на степень анионообменного осаждения гидроксидов металлов природа аниона соли существенного влияния не оказывает.

На основании результатов комплексного термического анализа для обжига прекурсора АИГ были выбраны температуры 900-1000 °С, а для прекурсора ЖИГ - 600-900 °С. Время обжига для всех случаев составляло 3 ч. По данным РФА определили, что образование фазы ЖИГ (рис. 1) начинается уже при 600 °С, однако при этой температуре в продукте еще присутствуют примеси Fe_2O_3 и Y_2O_3 , что говорит о незавершенности процесса взаимодействия гидроксидов. После увеличения температуры до 700 °С на рентгенограммах остаются только дифракционные

максимумы кубической фазы граната, причем дальнейшее повышение температуры не приводит к изменениям на рентгенограммах образцов. Кристаллизация АИГ происходит при 900 °С, рентгенограмма продукта обжига, полученного при данных условиях (рис.2), соответствуют чистой фазе граната. Дальнейшее увеличение температуры обжига прекурсора до 1000 °С не приводит к изменению вида рентгенограммы.

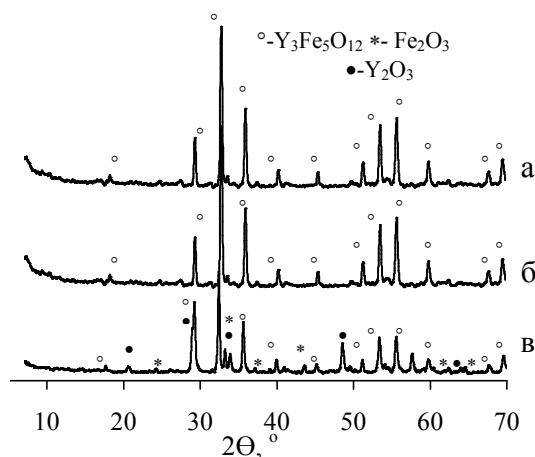


Рис.1. Рентгенограммы продуктов обжига при 600 °С (а), 700 °С (б) и 900 °С (в) (3 ч) прекурсора железиттриевого граната, полученного в присутствии анионита АВ-17-8(ОН)

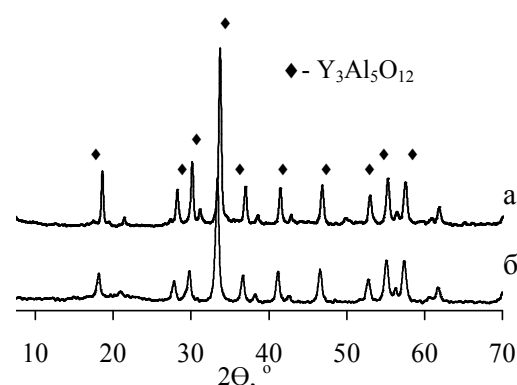


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов обжига при 900 °С (а), 1000 °С (б) прекурсора алюмо-иттриевого граната, полученного в присутствии анионита АВ-17-8(ОН)

На рисунке 3 представлены микрофотографии (РЭМ) полученных гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$, на которых видно, что частицы образцов агрегированы и имеют размеры порядка 200-300 нм, но также наблюдаются более мелкие частицы с размерами 50-100 нм.

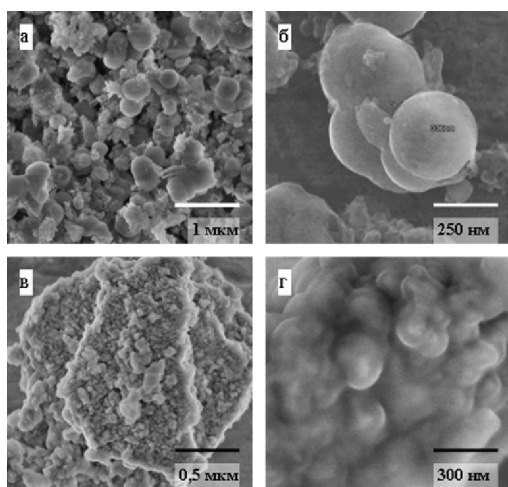


Рис. 3. Микрофотографии (РЭМ) частиц полученных гранатов: (а,б) $Y_3Al_5O_{12}$ и (в,г) $Y_3Fe_5O_{12}$

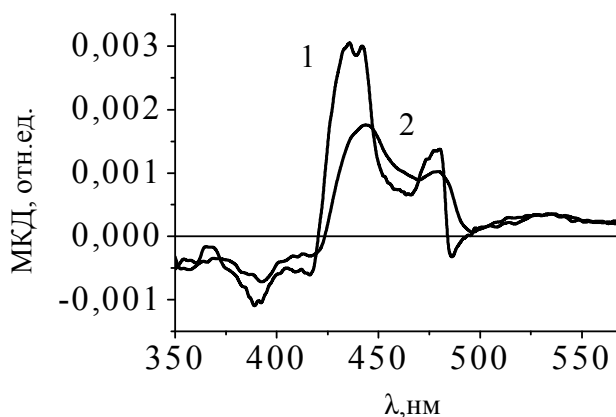
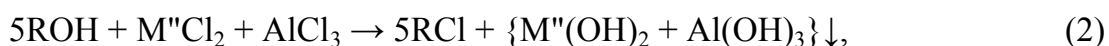


Рис. 4. Спектральные зависимости МКД при температурах 93 К (1) и 295 К (2) для $Y_3Fe_5O_{12}$

Для исследования магнитных и магнитооптических свойств образца ЖИГ получены температурные и спектральные зависимости магнитного кругового дихроизма (МКД). На рис.4 приведены спектры МКД $Y_3Fe_5O_{12}$, на которых наблюдаются два положительных максимума в области 445 нм и 480 нм, а также отрицательный в области 430 нм. Указанные положения и знаки максимумов в целом хорошо согласуются с особенностями МКД объемных образцов $Y_3Fe_5O_{12}$, представленными в литературе. Таким образом, синтезированный образец $Y_3Fe_5O_{12}$ обладает ферримагнитным поведением, которое полностью соответствует магнитным свойствам массивных монокристаллов этого материала.

Получение $M''Al_2O_4$ ($M'' = Co; Ni$) с применением анионообменного осаждения. Поиск оптимальных условий анионообменного соосаждения гидроксидов кобальта (никеля) и алюминия. Анионообменное осаждение (анионит АВ-17-8(ОН)) прекурсоров $CoAl_2O_4$ и $NiAl_2O_4$ проводили из нитратных, сульфатных и хлоридных растворов алюминия и кобальта (никеля) с концентрацией 0,25 М при заданной температуре в течение 1 ч. Условия и результаты синтезов приведены в таблице 1 (образцы 1-6 и 8-13). Процесс осаждения можно представить следующим уравнением:



где ROH, RCl – анионит АВ-17-8 в OH- и Cl- формах, соответственно; M'' - Co, Ni.

При повышении температуры синтеза увеличивается степень осаждения металлов, соотношение катионов в прекурсорах становится равным 0,5, т.е. стехиометрическому составу шпинели. Кроме того, при $T_{\text{синтеза}} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ в фазе анионита удерживается около 14 % катионов металлов, а при $T_{\text{синтеза}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ - не более 5%.

Стоит заметить, что выход продукта осаждения зависит от природы аниона исходной соли и уменьшается в ряду $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$. Ранее в нашей лаборатории была исследована селективность анионита АВ-17-8 по отношению к данным анионам, в результате чего было установлено, что основным фактором, влияющим на избирательность ионного обмена, является электроселективность, т.е. предпочтительная сорбция ионов более высокого заряда – сульфат-иона в нашем случае. В случае анионов с одинаковым зарядом, избирательность определяется радиусом иона и его энергией гидратации. В работах, представленных в литературе, показано, что с увеличением размера иона уменьшается его склонность к гидратации, поэтому сильноосновный анионит проявляет большую селективность по отношению к нитрат-ионам по сравнению с Cl-ионами. Таким образом, с целью увеличения выхода продукта анионообменное осаждение предпочтительней вести из сульфатных растворов при $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Таблица 1 – Условия и результаты синтеза прекурсоров $M''Al_2O_4$

№ образца	Т, °С	Исходные соли	Осадитель	Анализ прекурсора		
				Элюат, %	Молярное соотношение катионов	Степень осаждения, %
Система Co-Al						
1	22	$Co(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$	AB-17-8(OH)	14	0,40	79,8
2		$CoCl_2 + AlCl_3$	AB-17-8(OH)	14	0,40	77,6
3		$CoSO_4 + Al_2(SO_4)_3$	AB-17-8(OH)	12	0,40	81,3
4	60	$Co(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$	AB-17-8(OH)	5	0,50	87,4
5		$CoCl_2 + AlCl_3$	AB-17-8(OH)	3	0,50	86,7
6		$CoSO_4 + Al_2(SO_4)_3$	AB-17-8(OH)	3	0,50	89,5
7*	22	$Co(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$	NaOH	-	0,40	93,2
Система Ni-Al						
8	22	$Ni(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$	AB-17-8(OH)	12	0,40	64,8
9		$NiCl_2 + AlCl_3$	AB-17-8(OH)	10	0,40	61,3
10		$NiSO_4 + Al_2(SO_4)_3$	AB-17-8(OH)	10	0,40	67,1
11	60	$Ni(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$	AB-17-8(OH)	4	0,50	85,3
12		$NiCl_2 + AlCl_3$	AB-17-8(OH)	4	0,50	81,8
13		$NiSO_4 + Al_2(SO_4)_3$	AB-17-8(OH)	4	0,50	86,5
14*	22	$Ni(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$	NaOH	-	0,40	76,4

*Примечание: образец № 7 содержит катионы Na^+ в количестве 10 масс.% и Co^{3+} в количестве 8 мас.%; образец № 14 содержит 12 мас.% Na^+

Для сравнения выполнили синтез прекурсоров шпинелей, используя в качестве осадителя NaOH (табл.1, образцы 7 и 14). Состав образцов (№ 7 и 14), полученных осаждением NaOH, не соответствует стехиометрии шпинели, также в нем присутствуют примесные ионы Co^{3+} , Na^+ и NO_3^- . По данным РФА установили, что после обжига образца 7 при 400-900 °С формируется Co_3O_4 , а обожженный в том же интервале температур образец 14 состоит из NiO и $NaAlO_2$. Таким образом, в нашем случае при синтезе прекурсоров осаждением NaOH не удалось получить фазы $NiAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$, по всей видимости, вследствие негативного влияния примесей в составе образцов.

На основании результатов комплексного термического анализа, выбрали температурный интервал обжига прекурсоров $CoAl_2O_4$ и $NiAl_2O_4$ 400–900 °С. Формирование фаз $CoAl_2O_4$ и $NiAl_2O_4$ начинается при 600 °С (рис.5), но цвет

продуктов, полученных при этой температуре, отличается явно выраженным зеленоватым оттенком.

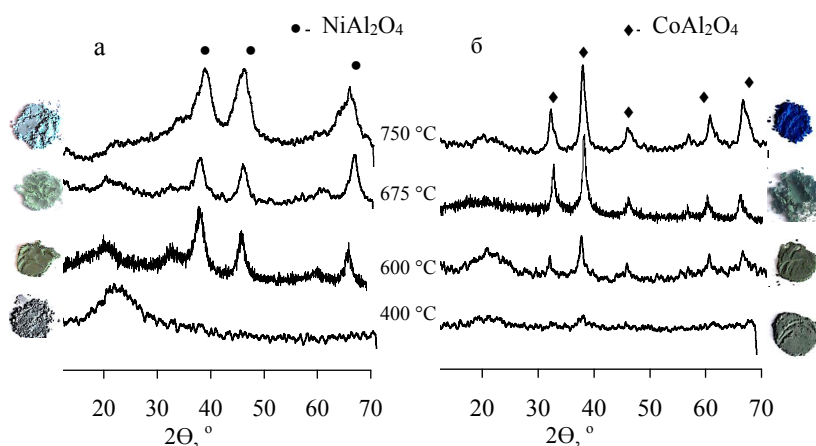


Рис. 5. Рентгенограммы, совмещенные с изображением окраски продуктов обжига (400-750 °С, 3 ч) прекурсоров (а) никелевой (образец 13, табл.1) и (б) кобальтовой шпинелей (образец 6, табл.1), полученных в присутствии анионита

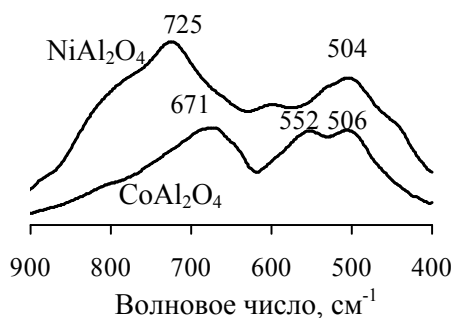


Рис. 6. ИК-спектры никелевой и кобальтовой шпинелей, полученных обжигом прекурсоров (табл.1, образец 6 и 13) при 750 °С

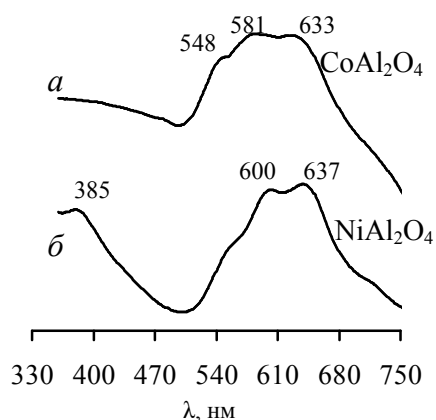


Рис. 7. Спектры диффузного отражения CoAl_2O_4 (образец 6, табл.1) и NiAl_2O_4 (образец 13, табл.1) ($T_{\text{обжига}} = 750$ °С)

Как известно, окраска шпинелей обусловлена электронными d-d-переходами. Согласно литературным данным, зеленый цвет кобальтовой шпинели связан с размещением ионов Co^{2+} в октаэдрической позиции. Обжиг выше 700 °С меняет цвет образцов на синий, что указывает на электронный переход Co^{2+} в

тетраэдрическое положение, которое термодинамически более предпочтительно при этих температурах. Для ионов $\text{Co}(\text{II})$ с конфигурацией d^7 в тетраэдрическом окружении (нормальная шпинель) в видимой области спектра возможны три спин-разрешенных (около 543, 580 и 630 нм) и три спин-запрещенных (около 408, 447 и 479 нм) электронных перехода. Максимум поглощения нашего образца, по данным спектроскопии диффузного отражения (рисунок

7а, образец 6, табл.1, 750 °С) находится в интервале 540-640 нм (триплет 548, 581 и 633 нм), что подтверждает формирование нормальной шпинели CoAl_2O_4 . В случае NiAl_2O_4 формируется обратимая или псевдошпинель, где $\text{Ni}(\text{II})$ в основном находится в октаэдрическом окружении $\text{Ni}[\text{O}]$, хотя некоторая его часть занимает тетраэдрические позиции $\text{Ni}[\text{T}]$. В спектре NiAl_2O_4 (рисунок 7б, образец 13, табл.3, 750 °С) можно увидеть максимумы при 600 и 637 нм, характерные для тетраэдрически координированного никеля, а слабый пик при 385 – для октаэдрического,

что согласуется с результатами других исследователей.

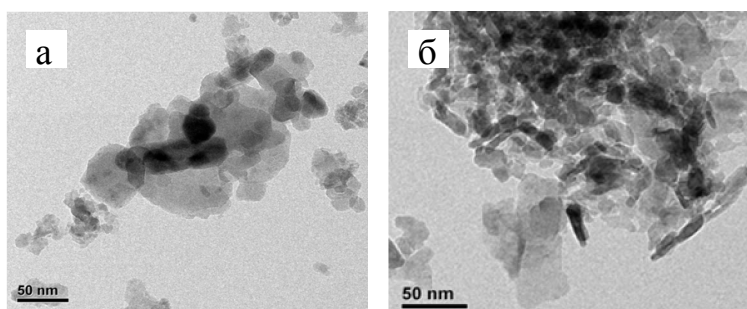


Рис. 8. Микрофотографии (ПЭМ) полученных частиц CoAl_2O_4 (а) и NiAl_2O_4 (б)

Результаты электронной микроскопии шпинелей CoAl_2O_4 и NiAl_2O_4 (рис. 8) демонстрируют, что полученные образцы состоят из частиц неправильной формы размером от 20 до 100 нм.

Влияние содержания M^{2+} в $M''\text{Al}_2\text{O}_4$ ($M'' = \text{Co}; \text{Ni}$) на оптические свойства образующихся пигментов. Для исследования влияния содержания Co и Ni, а также температуры обжига на фазовый состав и оптические свойства образующихся пигментов получали образцы с различным соотношением $M^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0,5; 0,25; 0,125$. Анионообменное осаждение осуществляли из нитратных растворов металлов в присутствии анионита АВ-17-8(ОН) с последующим обжигом прекурсоров при $T = 600\text{-}900$ °С в течение 3 ч. По данным рентгенофазового анализа продуктов независимо от использованных соотношений металлов единственной фазой в полученных материалах является шпинель $M''\text{Al}_2\text{O}_4$ ($M'' = \text{Co}; \text{Ni}$). Следует отметить, что на рентгенограммах отсутствуют рефлексы оксида алюминия даже в случае его заметного избытка, возможно, он не окристаллизован.

При увеличении температуры обжига и уменьшении соотношения M^{2+}/Al^{3+} до 0,125 наблюдается тенденция к улучшению цветовых характеристик полученных керамических пигментов. Так, оттенки кобальтсодержащих пигментов при $T_{\text{обжига}} = 800\text{-}900$ °С меняются от ультрамаринового до светло-синего. В то же время, цвет никельсодержащих пигментов варьируется от зелено-голубого до небесно-голубого. Качественно оценить цветовые свойства пигментов позволяет спектроколориметрический метод оценки малых цветовых различий в равноконтрастной системе CIE- $L^*a^*b^*$, представляющей собой универсальное цветовое пространство, в котором цвет и оттенок любого пигмента характеризуют набором цветовых координат L^* , a^* и b^* . Величина показателя светлоты L^* указывает, насколько светлый или темный цвет. Координата a^* отвечает за переход от зеленого к красному цвету, координата b^* показывает изменение цвета с синего на желтый, меняя значение с отрицательного на положительное.

По результатам измерений координат CIE- $L^*a^*b^*$ образцов пигментов установили, что с уменьшением содержания иона-хромофора (Co^{2+} или Ni^{2+}) в образцах и с повышением температуры прокаливания до 900 °С интенсивность синего/голубого цвета увеличивается, т.е. образец с наиболее отрицательным значением b^* обладает лучшим синим/голубым цветом. Так, образец $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0,125$

($T_{\text{обжига}} = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$) имеет значения координат: $L^* = 45,6$, $a^* = 7,4$ и $b^* = -38,7$, а для образца $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0,125$ ($T_{\text{обжига}} = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$) получены следующие значения: $L^* = 52,31$; $a^* = -7,28$; $b^* = -18,26$.

Таким образом, снижение концентрации иона-хромофора M^{n+} в $\text{M}^n\text{Al}_2\text{O}_4$ улучшает цветовые характеристики пигментов и приводит к экономии ресурсов и удешевлению производства, поскольку кобальт и никель относятся к дорогостоящим материалам, при этом не ухудшая характеристики материала по прочности и световой стойкости.

В **четвертой главе** представлены результаты синтеза и модификации гибридных органо-неорганических материалов (ГОНМ) на основе $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$, которые содержат в расширенном пространстве между гидроксидными слоями анионы аминоацетата, ацетата или додецилсульфата натрия. Подобные соединения, в соответствии с литературными данными, могут рассматриваться как нанореакторы для получения наносистем. Исследовано влияние параметров процесса сольвотермолиза в нанореакторе $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2@\text{SDS}$ на состав и свойства образующихся оксидных и металлических высокодисперсных систем.

Синтез гибридных органо-неорганических материалов (ГОНМ) на основе гидроксида кобальта (II). Синтез проводили двумя способами:

- 1) интеркаляцией, т.е. обрабатывая осадок $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$, полученный анионообменным осаждением (АВ-17-8(ОН)), различными объемами (25-75 мл) 0,25 М растворов аминоацетата, ацетата или додецилсульфата натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 3 сут.;
- 2) «one-pot» методом, заключающимся в одновременном осаждении $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ из 0,25 М нитратного раствора кобальта (II) анионитом АВ-17-8(ОН) в присутствии 0,25 М растворов аминоацетата, ацетата или додецилсульфата натрия.

В результате проведенных экспериментов установлено, что процесс интеркаляции оказался неэффективным. Можно предположить, что комнатной температуры и давления недостаточно для преодоления плотности заряда

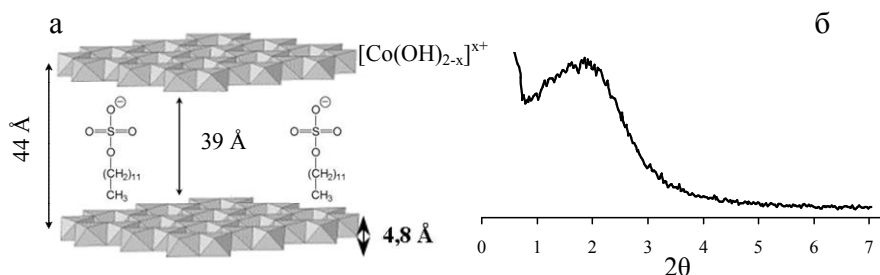


Рис. 9. Схематическое представление структуры ГОНМ на основе $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ и додецилсульфата натрия (а) и его дифрактограмма, снятая в малоугловой области (б)

гидроксидных слоев. В то же время «one-pot» способ привел к формированию ГОНМ в случае использования всех указанных солей. Однако на основании данных ИК-спектроскопии и

комплексного термического анализа продуктов был выбран образец $\alpha\text{-Co(OH)}_2@SDS$, содержащий наибольшую долю органической фазы и имеющий согласно элементному анализу состав $\text{Co(OH)}_{1.36}(\text{CO}_3)_{0.08}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_{0.24}$. Схематическое представление структуры этого материала изображено на рис. 9а. На основании данных РФА (рис. 9б) по формуле Вульфа-Брэгга рассчитали межслоевое расстояние в этом образце, которое оказалось равным 39 Å (за вычетом толщины металлгидроксидного слоя 4,8 Å), что почти в 5 раз больше, чем расстояние между слоями в α -гидроксиде кобальта (II), образующемся в данных условиях в отсутствие органических солей (8 Å).

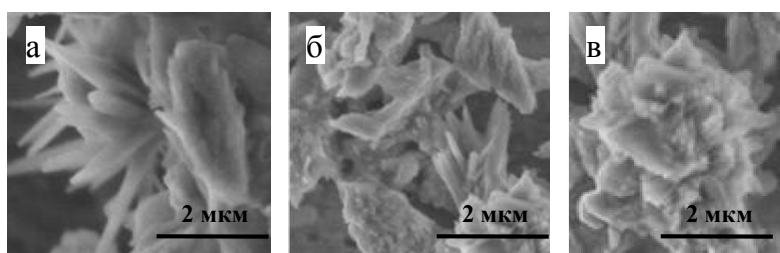


Рис. 10. Микрофотографии (СЭМ) гибридных материалов, содержащих органический анион: (а) додецилсульфат, (б) ацетат, (в) аминокетат

По данным электронной микроскопии (рис. 10), частицы образцов, полученные «one-pot» синтезом, схожи между собой вне зависимости от природы органического аниона, присутствующего в межслоевом пространстве, и представляют

игольчатые кристаллы размером 80 нм, образующие агрегаты 0,3-0,5 мкм.

Сольвотермическое разложение ГОНМ на основе гидроксида кобальта (II) и додецилсульфата натрия в н-октаноле. Процесс сольвотермического разложения $\alpha\text{-Co(OH)}_2@SDS$ в среде н-октанола (объем варьировали- 60-120 мл) проводили при температуре 190 °С на воздухе при атмосферном давлении в течение 10, 15 и 20 ч. Для сравнения провели эксперимент с немодифицированным $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, который показал, что даже после 15 ч его нагревания в н-октаноле сольвотермолиз не происходил: на рентгенограмме продукта присутствовали только линии $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ и CoO(OH) . В случае сольвотермолиза $\alpha\text{-Co(OH)}_2@SDS$ в течение 10 ч (60 мл н-октанола) образовался безводный CoCO_3 (образец 1), а при увеличении объема органической фазы до 120 мл и продолжительности процесса до 15 ч формировалась

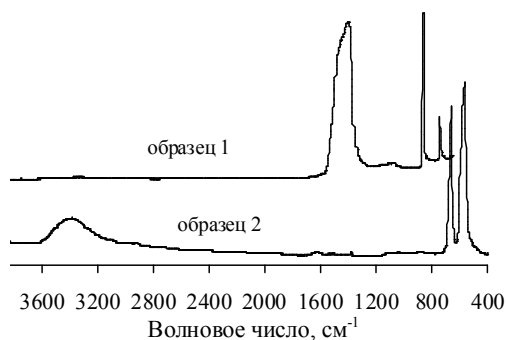


Рис. 11. ИК-спектры образцов 1 и 2

шпинель Co_3O_4 (образец 2), причем дальнейшее повышение времени и количества н-октанола не привело к изменению состава продукта.

На рис. 11 приведены ИК-спектры продуктов сольвотермолиза (образцы 1,2), на которых отсутствуют полосы поглощения при 2853-2955 cm^{-1} , что свидетельствует о полном разложении додецилсульфат-ионов. Интенсивные п.п. при 663 cm^{-1} и 570 cm^{-1} в спектре образца 2 (рис.11) соответствуют связям Co(II)-O и Co(III)-O

в Co_3O_4 . Однако наблюдается небольшая полоса поглощения при 3385 см^{-1} , характерная для валентных колебаний ОН-групп в исходном гидроксиде кобальта (II). Возможно, это соответствует остаточному гидроксиду кобальта, представленному в РФА аморфной частью. На спектре *образца 1* имеются п.п. при 850 и 1450 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ионов CO_3^{2-} , но отсутствует максимум при

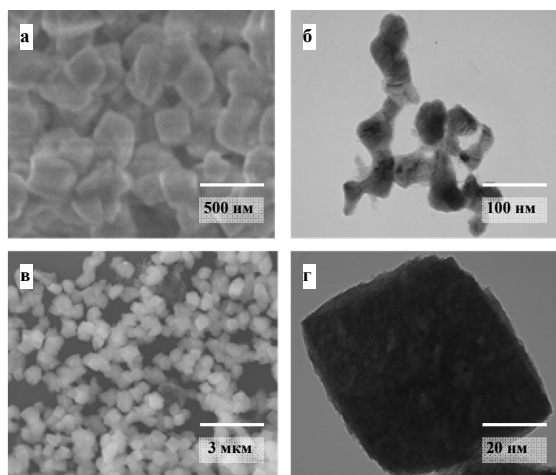


Рис.12. Микрофотографии (а, в - СЭМ, б, г - ПЭМ) продуктов сольвоотермолиза $\alpha\text{-Co(OH)}_2\text{@SDS}$ в н-октанолe: (а, б) CoCO_3 и (в, г) Co_3O_4

3500 см^{-1} , относящимся к валентным колебаниям ОН-групп, т.е. при сольвоотермолизе с использованием 60 мл н-октанолa образуется безводный карбонат кобальта. Мы предполагаем, что дегидратация ГОНМ происходит в результате взаимодействия молекул н-октанолa с его ОН-группами. При этом на первой стадии образуется алкоксид, который затем превращается в альдегид с выделением молекулы воды.

При увеличении количества н-октанолa и времени процесса формируется другой продукт - Co_3O_4 , который, по нашему мнению, может образовываться из CoCO_3 в ходе его термического разложения: $6\text{CoCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$. растворимость кислорода составляет 18,4 мл на 100 мл н-октанолa¹. Подобный механизм предлагался также в литературе. Данное предположение подтверждается и результатами электронной микроскопии (рисунок 12): образцы CoCO_3 и Co_3O_4 схожи по морфологии и состоят из частиц ромбической формы размером 250 нм, т.е. разложение CoCO_3 протекает по топохимическому механизму с сохранением структуры исходного соединения. По данным ПЭМ (рис.12 б, г), частицы осадка состоят из более мелких кристаллитов размером 30-50 нм. Следует отметить, что полученные частицы однородны как по морфологии, так и по размерам.

Сольвоотермическое разложение ГОНМ на основе гидроксида кобальта (II) и додецилсульфата натрия в углеводородных маслах. Термодеструкция $\alpha\text{-Co(OH)}_2\text{@SDS}$, а также для сравнения немодифицированного $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ проводилась в течение 15 ч в углеводородных маслах различных марок: вакуумное ВМ-6, промышленное И-40 и трансформаторное ГК при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. По результатам РФА (рис.13) установили, что при использовании $\alpha\text{-Co(OH)}_2\text{@SDS}$ в вакуумном масле образуется металлический Co с ГЦК-решеткой, в промышленном

¹ Battlno R., Rettich T. R., Tominaga T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. Vol. 12. N. 2. P. 163-178.

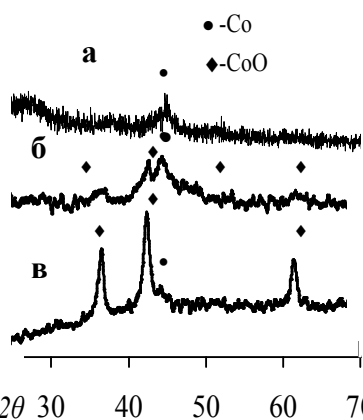


Рис. 13. Рентгенограммы продуктов сольвотермолиза $\alpha\text{-Co(OH)}_2@SDS$ в вакуумном (а), трансформаторном (б) и промышленном (в) маслах

основной фазой был CoO с небольшой примесью Co^0 , а в трансформаторном – смесь CoO и Co^0 . В то же время при сольвотермолизе в маслах немодифицированного $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ образующиеся продукты плохо окристаллизованы и, по данным ИК-спектроскопии, представляют собой гидроксид кобальта.

На рис. 14 приведен фотоэлектронный спектр (линии $\text{Co } 2p_{3/2}$) образца, полученного в масле ВМ-6. Линию $\text{Co } 2p_{3/2}$ можно разложить на несколько компонентов: пик при 778,5-778,7 эВ соответствует Co^0 , два максимума в области 780,7-782,8 эВ относятся к Co^{2+} в составе гидроксида или оксида CoO , в области 784,1-788,2 эВ наблюдаются характерные для ионов

кобальта сателлиты встряски. После воздействия Ag^+ , интенсивность максимума металлического кобальта (778,7 эВ) заметно увеличилась, что подтверждает наличие

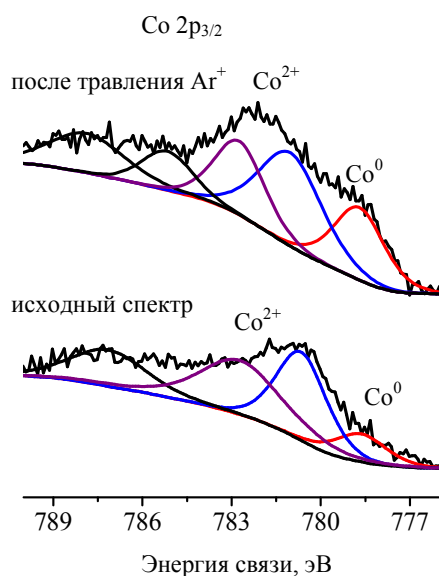


Рис. 14. Линия $\text{Co } 2p_{3/2}$ образца, полученного в масле ВМ-6

в полученных наночастицах металлического ядра. Аморфная фаза, имеющаяся во всех образцах, вероятно, представлена углеродом, что подтверждается данными РФЭС. На спектре $\text{C } 1s$ можно выделить два максимума при 284,8 эВ и 285,5 эВ, соответствующих связям sp^3 -координированного углерода $-\text{C}-\text{C}-$ и $\text{C}-\text{OH}$. Из анализа данных РФЭС можно предположить, что полученные наночастицы покрыты углеродной оболочкой.

По данным электронной микроскопии, морфология и размер частиц продуктов определяются составом органической среды. Так, в масле ВМ-6 получены сферические частицы с диаметром 20 нм, которые формируют более крупные субмикронные образования (рис. 15а,б). В масле И-40 образуются частицы игольчатой формы, достигающие в длину 100-200 нм и толщиной 10-15 нм (рисунок 15в,г). В трансформаторном масле (рисунок 15д,е) также наблюдаются агломераты размером около 100 нм, состоящие из сферических частиц диаметром 10 нм. Можно предположить, что различие в морфологии образцов связано с расхождением в физико-химических показателях углеводородных масел, таких как вязкость или температура вспышки.

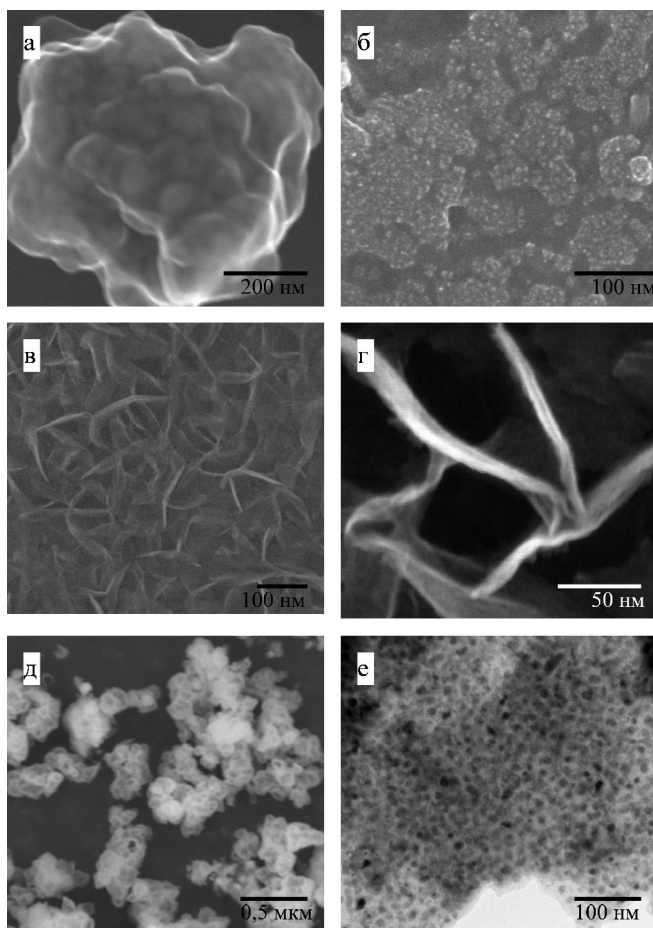


Рис. 15. Микрофотографии (а, в, д – СЭМ, б, г, е – ПЭМ) продуктов сольвопиролиза $\alpha\text{-Co(OH)}_2\text{@SDS}$, полученных в вакуумном (а, б), промышленном (в, г) и трансформаторном (д, е) маслах

Как известно, масла представляют собой неоднородные по составу смеси углеводородов различной молекулярной массы, состоящие в основном из различных циклоалканов. В ходе сольвопиролиза происходит частичный пиролиз масла, протекающий по радикально-цепному механизму, причем наличие металлов, в том числе и кобальта, приводит к существенному ускорению этого процесса. В результате пиролиза масла образуются алкил-радикалы и атомы водорода. По всей видимости, именно высвобождающийся водород восстанавливает ионы кобальта (II) до металлического.

На рисунке 16 представлены результаты исследования полученных продуктов методом магнитного кругового дихроизма. Кривая намагничивания образцов, полученных в вакуумном масле (рис. 16а), не имеет

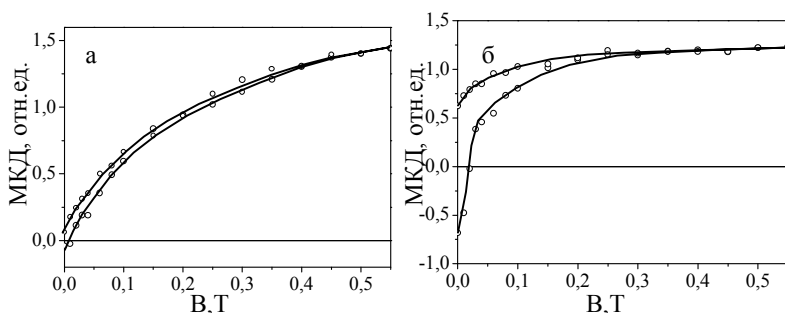


Рис. 16. Полевые зависимости МКД при $T=300\text{ K}$ и энергии световой волны $E=20*10^3\text{ см}^{-1}$ для образцов, полученных в вакуумном (а) и промышленном (б) маслах

подтверждающая образование ферромагнитных частиц (рис. 16б).

гистерезиса, что типично для суперпарамагнитных частиц. Магнитное поведение образцов, полученных в трансформаторном и промышленном маслах, подобно вследствие схожести состава фаз: наблюдается довольно широкая петля гистерезиса с насыщением,

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ синтеза наноразмерных порошков сложных оксидов CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, включающий стадию анионообменного осаждения металлов из водных растворов их солей в присутствии анионита АВ-17-8(ОН) и обжиг полученных прекурсоров при 600-900 °С, обеспечивающий получение однородных по составу, свойствам и форме частиц размером 80-100 нм.

2. Получены составы и отработаны методики анионообменного синтеза кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа со сниженным соотношением $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, приводящие к экономии ресурсов и удешевлению производства, а также обеспечивающие получение пигментов с улучшенными цветовыми характеристиками.

3. Создан новый анионообменный метод получения слоистых гибридных органо-неорганических материалов (ГОНМ) на основе $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, содержащих в межслоевом пространстве анионы аминокетата, ацетата или додецилсульфата натрия, которые могут быть использованы в качестве эффективных нанореакторов для синтеза различных наноматериалов.

4. Установлено, что сольво-термическое разложение ГОНМ $\alpha\text{-Co(OH)}_2@\text{SDS}$ в н-октанолу при 190 °С в зависимости от условий осуществления процесса приводит к образованию частиц безводного CoCO_3 или Co_3O_4 ромбической формы размером 250 нм, состоящих из более мелких кристаллитов порядка 60-80 нм.

5. Показано, что в ходе сольво-термического разложения $\alpha\text{-Co(OH)}_2@\text{SDS}$ в углеводородном масле ВМ-6 при 400 °С формируются сферические суперпарамагнитные частицы кобальта размером около 20 нм, поверхность которых стабилизирована углеродной оболочкой.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ:

1. Пашков, Г.Л. Получение кобальтсодержащих (металлических, оксидных) наночастиц методом сольво-термолиза/ Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, Е.В. Линок (Пикурова), И.В. Королькова // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. - 2012- Т.5. - № 5. - С. 579–584.

2. Pashkov, G. L. Anion exchange synthesis of spinel-type cobalt-containing pigments/ G.L. Pashkov, S.V. Saikova, M.V. Panteleeva, E.V. Linok (Pikurova), A.S. Samoilo, G.N. Bondarenko // Glass and Ceramics. - 2013. - Vol. 70. -No. 5 – 6. - P.225–228.

3. Пашков, Г.Л. Синтез нанопорошка феррит-граната и изучение магнитооптических свойств композита на его основе/ Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, *Е.В. Линок (Пикурова)*, Р.Д. Иванцов, А.М. Жижаев // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. - 2013. - Т.56. - №. 8 - С. 77–81.

4. Pashkov, G. L. Anion-Exchange Synthesis of Nickel-Containing Spinel-Type Pigments / G.L. Pashkov, S.V. Saikova, M.V. Panteleeva, *E.V. Linok (Pikurova)*, I.V. Korol'kova // Glass and Ceramics. -2014. - Vol. 71.- No. 1-2. - P. 57–59.

5. *Линок (Пикурова), Е.В.* Синтез гибридных органо-неорганических материалов на основе гидроксида кобальта (II), полученного с использованием анионообменной смолы / *Е.В. Линок (Пикурова)*, Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, А.М. Жижаев, С.А. Козлова // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. - 2015. - № 11.- С. 45–49.

6. Pashkov, G. L. Anion-exchange synthesis of yttrium-aluminum garnet powders/ G.L. Pashkov, S.V. Saikova, M.V. Panteleeva, *E.V. Linok (Pikurova)*, N.P. Evsevskaya, G.N. Bondarenko, A.M. Zhizhaev, L.S. Tarasova // Glass and Ceramics. - 2016.- Vol. 73. - No. 3 – 4. - P. 107–110.

7. *Pikurova, E. V.* Solvothermal synthesis of α -Co(OH)₂@SDS in n-Octanol Medium / *E.V. Pikurova*, S.V. Saikova, G.L. Pashkov, M.V. Panteleeva, Yu.L. Mikhlin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2018. - Vol. 63. - No. 2. - P. 245–250.

Патенты:

8. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., *Линок (Пикурова) Е.В.* Способ получения алюмоникелевого пигмента. Патент № 2482143. Заявка № 2012100522/05. Заявлено 10.01.2012. Опубликовано 20.05.2013. Бюл. №14.

9. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., *Линок (Пикурова) Е.В.* Способ получения синего алюмокобальтового пигмента. Патент № 2484025. Заявка № 2011152865/03. Заявлено 23.12.2011. Опубликовано 10.06.2013. Бюл. №16.

10. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., *Линок (Пикурова) Е.В.* Способ получения наноразмерного порошка кобальта. Патент № 2483841. Заявка № 2012122915. Заявлено 04.06.2012. Опубликовано 10.06.2013. Бюл. №16.

11. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., *Линок (Пикурова) Е.В.* Способ получения наноразмерного порошка железо-иттриевого граната. Патент № 2509625. Заявка № 2012158138. Заявлено 28.12.2012. Опубликовано 20.03.2014. Бюл. №8.

12. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., *Линок (Пикурова) Е.В.* Способ получения наноразмерного порошка алюмоиттриевого граната. Патент РФ № 2576271. Заявка № 2014152402. Заявлено 23.12.2014. Опубликовано: 27.02.2016. Бюл. № 6.

Тезисы докладов и материалы конференций:

13. *Линок (Пикурова), Е.В.* Синтез алюмокобальтовых и алюмоникелевых пигментов с использованием сильноосновного анионита/ *Е.В. Линок (Пикурова)*, Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева // Сборник тезисов IV Всероссийской молодежной конференции по химической технологии. 18-23 марта 2012. - Москва. - Т. 5. - С. 50–53.
14. Пашков, Г.Л. Синтез и исследование наночастиц кобальта со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка/ Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, *Е.В. Линок (Пикурова)*, Р.Д. Иванцов // Сборник тезисов IV Всероссийской молодежной конференции по химической технологии. 18-23 марта 2012. - Москва. - Т.2. - С.51–53.
15. Пашков, Г.Л. Получение железо-иттриевого граната с использованием анионообменного синтеза/ Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, *Е.В. Линок (Пикурова)* // IV Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы – 2012». Сборник докладов. 4-7 сентября 2012 г.- Красноярск. - С. 186–187.
16. Пашков, Г.Л. Получение ультрадисперсных порошков железо-иттриевого граната / Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, Г.Н. Бондаренко, *Е.В. Линок (Пикурова)*, Н.П. Евсевская // Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, посвященной 30 летию открытия наноалмазов. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы». -VI Ставеровские чтения. - 9-12 сентября 2012 г.- Бийск – Наукоград, Горный Алтай, п. Усть-Сема. - С. 78–79.
17. *Линок (Пикурова), Е.В.* Получение нанодисперсных порошков алюмокобальтового и алюмоникелевого пигментов/ *Е.В. Линок (Пикурова)*, Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева // Проблемы устойчивого развития региона: VII Школа-семинар молодых ученых России: Материалы докладов. 26-30 июня 2013 г. - Улан-Удэ. - С.282–284.
18. Пашков, Г.Л. Анионообменный синтез керамических пигментов на основе алюмината никеля / Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, *Е.В. Линок (Пикурова)*, И.В. Королькова // V Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы – 2013». Сборник докладов; Раздел III; Производство цветных, редких и рассеянных металлов. - 3-5 сентября 2013. - Красноярск. - С. 252–253.
19. *Линок (Пикурова), Е.В.* Анионообменный синтез ультрамаринового синего керамического пигмента / *Е.В. Линок (Пикурова)* // Сборник материалов X Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". - 22-25 октября 2013 г.- Москва. - С 310–311.

20. *Линок (Пикурова), Е.В.* Анионообменный синтез сложных оксидных фаз / *Е.В. Линок (Пикурова), Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева* // Тез. докл. на VI международном конгресс - Выставке «Цветные металлы и минералы- 2014». - 16-18 сентября 2014 г. - Красноярск. - С.278.

21. *Линок (Пикурова), Е.В.* Синтез α -Co(OH)₂, интеркалированного органическими анионами, и его сольво-термическое разложение / *Е.В. Линок (Пикурова), Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, А.М. Жижаяев, Г.Н. Бондаренко, И.В. Королькова* // Сб. тезисов докладов VII Международного Конгресса и Выставки «Цветные металлы и минералы - 2015». - 14 –17 сентября 2015 г. - Красноярск. - С. 284.