

УДК 546.221.231+541.1282

## ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ ГЕПТАМОЛИБДАТА АММОНИЯ В МЕЖСЛОЕВОЕ ПРОСТРАНСТВО ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2021 г. В. Д. Кошевар<sup>1</sup>, \*, В. Г. Шкадрцова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Сурганова, 9, корп. 1, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Поступила в редакцию 02.04.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 31.08.2020 г.

Осуществлено интеркалирование бентонита как путем его одностадийной обработки раствором гептамолибдата аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  с добавками лимонной кислоты, так и в двухстадийном процессе – при воздействии на первой стадии парами диметилсульфоксида. В первом случае межплоскостное расстояние ( $d_{001}$ ) бентонита было увеличено от 16.2 до 21.8 Å, а во втором – до 23 Å. При этом степень внедрения гептамолибдата аммония составила 36–40 мас. %. Интеркалаты на основе каолина с  $d_{001} = 10.98$  Å при  $2\theta = 7.52^\circ$  ввиду жесткости сочленения его структурных пакетов получены только в двухстадийном процессе. Степень внедрения прекурсоров в структуру каолина – 17 мас. %, а температурная стойкость соединения внедрения – до 220°C.

**Ключевые слова:** каолин, бентонит, гептамолибдат аммония, лимонная кислота, двухстадийное интеркалирование, интеркалат

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010085

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время количество работ, посвященных исследованию локализации соединений металлов с переходной валентностью в микро- и мезопорах (“нанореакторах”) и их фото- и термохимического превращения, сопровождающихся синтезом наночастиц, постоянно растет. Основная задача при использовании таких “нанореакторов” – предотвратить слияние и рост твердых частиц, образующихся при фото- или термоллизе этих соединений, и способствовать проявлению уникальных эффектов, связанных с этим: сдвиг полос спектров поглощения, люминесценции, кардинальное изменение электрических, магнитных, адсорбционных, каталитических других свойств [1–5]. Ряд публикаций, касающихся этого направления исследований, посвящены получению и преобразованию соединений, внедренных не только в микрополости, но и в мицеллярные или микроэмульсионные среды [6–9]. Таким путем были получены нанокластеры оксидов меди, сульфида кадмия, золота и т.д. [8, 9]. Оригинальные статьи, посвященные исследованию механизма внедрения соединений  $d$ -элементов VI группы в межслоевое пространство слоистых природных минералов, почти не встречаются, хотя применение таких матриц для синтеза наночастиц актуально благодаря широкой возможности и доступности внедрения в их структуру различных соединений.

Целью настоящей работы является исследование механизма интеркалирования гептамолибдата аммония (ГМА) и сопутствующих прекурсоров в межплоскостные области природных алюмосиликатов для последующего твердофазного синтеза полиоксометаллатных комплексов молибдена с нетипичной химией, обусловленной многочисленными валентными состояниями, и получения путем их фото- и термического превращения наночастиц оксидов этого металла, имеющих высокие адсорбционные и каталитические свойства, в частности, при селективном окислении низших олефинов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании использовали каолин обогашенный марки ПР-2 (ГОСТ 21285-75) и бентонит ЕВ (Бельгия), содержащий 90% монтморрилонита, со средними размерами частиц 5.0 и 0.5 мкм соответственно. В качестве интеркалантов использовали раствор гептамолибдата аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  с добавками лимонной кислоты (электродонорного и комплексообразующего агента), а также диметилсульфоксид (ДМСО) квалификации “ч. д. а”. Для интеркалирования алюмосиликатов путем пропитки в водной среде была использована композиция следующего состава (г/л): гептамолибдат аммония – 200, лимонная

кислота – 200, вода – остальное (ГМА-Л). Выбор такого состава был обусловлен данными [10, 11], которые свидетельствуют о том, что в смешанных водных растворах такого состава, а также в пропитанных ими образцах целлюлозных бумаг и пленок при УФ-облучении формировались полиоксометаллатные комплексы Мо (молибденовые “сини”) с максимумом поглощения в области 700–710 нм.

Навеску алюмосиликатов массой 100 г, предварительно прогретую в течение 2 ч при температуре при 200°C с целью удаления физически адсорбированной воды, обрабатывали при комнатной температуре ГМА-Л объемом 140 мл при периодическом перемешивании в течение 2 ч. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера и сушили в затемненном помещении при 25°C до постоянной массы. При двухстадийном процессе интеркалирования, по аналогии с [6], образцы алюмосиликатов на первой стадии выдерживали в течение суток в специальной камере, насыщенной парами ДМСО, а затем сразу же подвергали жидкофазной обработке раствором ГМА-Л.

Контроль за изменениями, происходящими в обработанных таким образом алюмосиликатах, осуществляли методами рентгенографического анализа, термического анализа и ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-спектроскопия).

Съемку порошковых дифрактограмм выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения при скорости съемки 1 град/мин при напряжении 30 кВ и анодном токе 15 мА. Фазовую идентификацию образцов проводили с использованием программного пакета WinXrow (Version 1.04, Yan.-1999) и базы рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2 (Version 1.21, may-1999 (пополнена в 2005)). Количественное содержание идентифицированных фаз в

образцах рентгенографическим методом определяли с помощью программы бесстандартного количественного анализа многофазных порошковых образцов Quan, входящей в состав программного пакета WinXrow. В используемой программе реализован метод корундовых чисел, в котором оценку количественного состава смеси проводят с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга.

Кривые термического анализа снимали на дегидратографе Q 1500D (фирма МОМ, система Паулик–Паулик–Эрдей) в температурном интервале 20–900°C на воздухе. Масса навески составляла 200 мг, скорость подъема температуры – 5°C/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия “х. ч.”.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием M 2000 Series фирмы MTDAC (США) в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ . Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 фирмы Galactic (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах каолина, термообработанного при 200°C (рис. 1а), наблюдаются рефлексы по базальным отражениям со значениями межплоскостных расстояний  $d$  в Å: 7.13 [001] ( $2\theta = 12.38^\circ$ ), 3.56 [002] ( $2\theta = 24.92^\circ$ ), 1.784 [004] ( $2\theta = 37.8^\circ$ ). Воздействие на данный глинистый минерал раствором ГМА-Л в указанных выше условиях не приводит к изменению положения основных рефлексов, а только к снижению их интенсивностей, что может свидетельствовать об отсутствии проникновения данного прекурсора в межпакетную область и образования интеркалатов внедрения (рис. 1б).

Результаты термического анализа образца каолина после обработки составом ГМА-Л (рис. 2б)

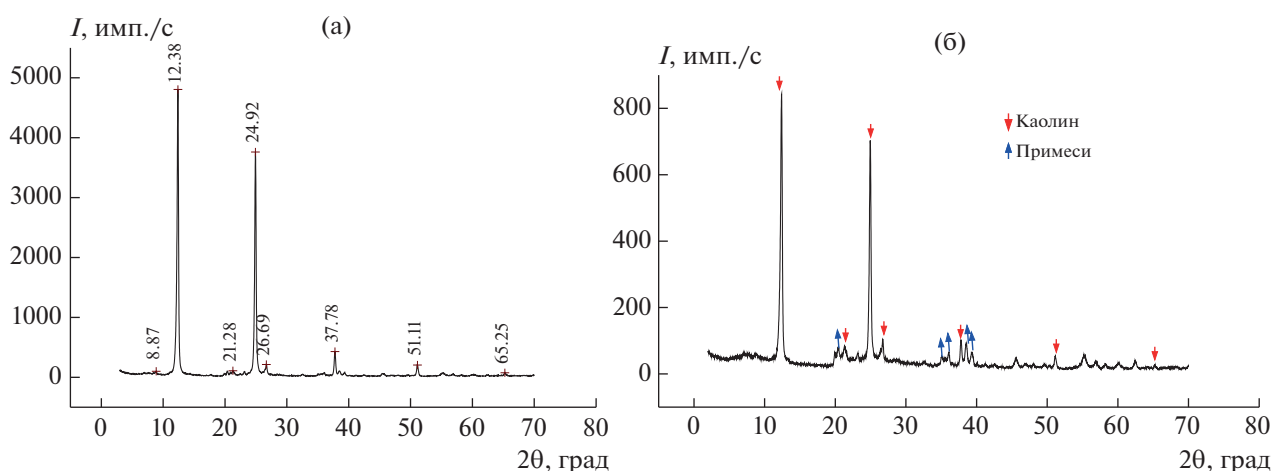


Рис. 1. Дифрактограммы термообработанного каолина (а) и каолина после 2-часовой пропитки в ванне, содержащей ГМА-Л (б) (примеси: кварц, гидрослюда, полевой шпат).

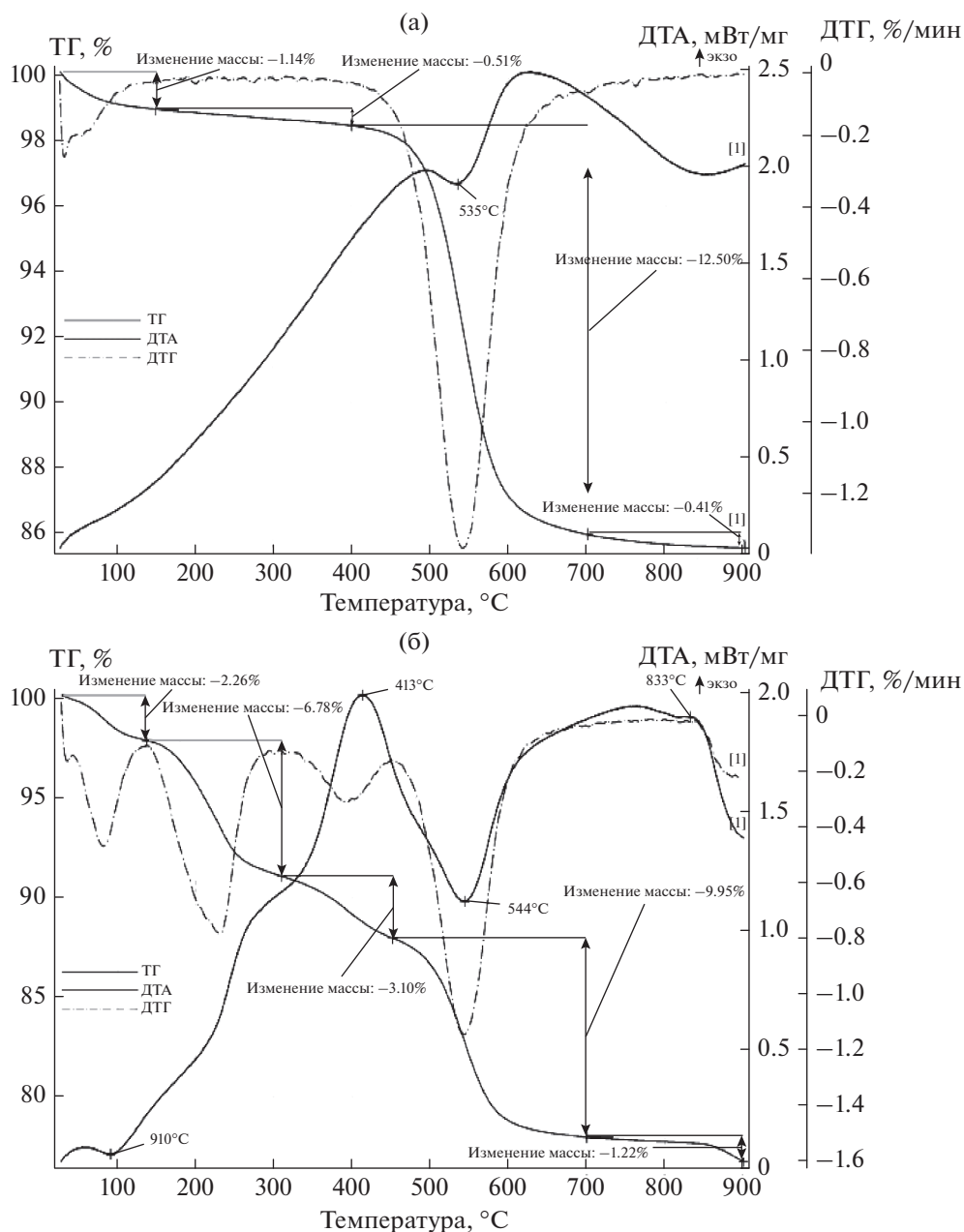


Рис. 2. Результаты термического анализа исходного каолина (а) и обработанного жидкофазным ГМА-Л (б).

существенно отличаются от данных контрольного образца (рис. 2а). Так, появляется эндоэффект при 91 °С, вызванный, по-видимому, удалением кристаллогидратной воды ГМА-Л. Наблюдали смещение экзоэффекта, связанного с выделением аммиака при разложении индивидуального ГМА (352 °С), в более высокотемпературную область (413 °С), а также смещение эндоэффекта, вызванного потерей структурной воды каолина, от 535 к 544 °С, что свидетельствует об адсорбции ГМА-Л поверхностью каолина с образование прочного комплекса.

Формирование такого комплекса подтверждается данными ИК-спектроскопии. В частности, понижаются интенсивности пиков в области 3620–3694  $\text{см}^{-1}$  и при 1670  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным и деформационным колебаниям структурных ОН-групп каолина. Наблюдаются полосы при 3143 и 3001  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие первичной и связанной группам N–H и  $\text{NH}_2$  ГМА (но с некоторым смещением). Обнаружено поглощение в области 1721  $\text{см}^{-1}$ , которое можно отнести к валентным колебаниям кислотных групп ( $-\text{COOH}$ ) лимонной кислоты.

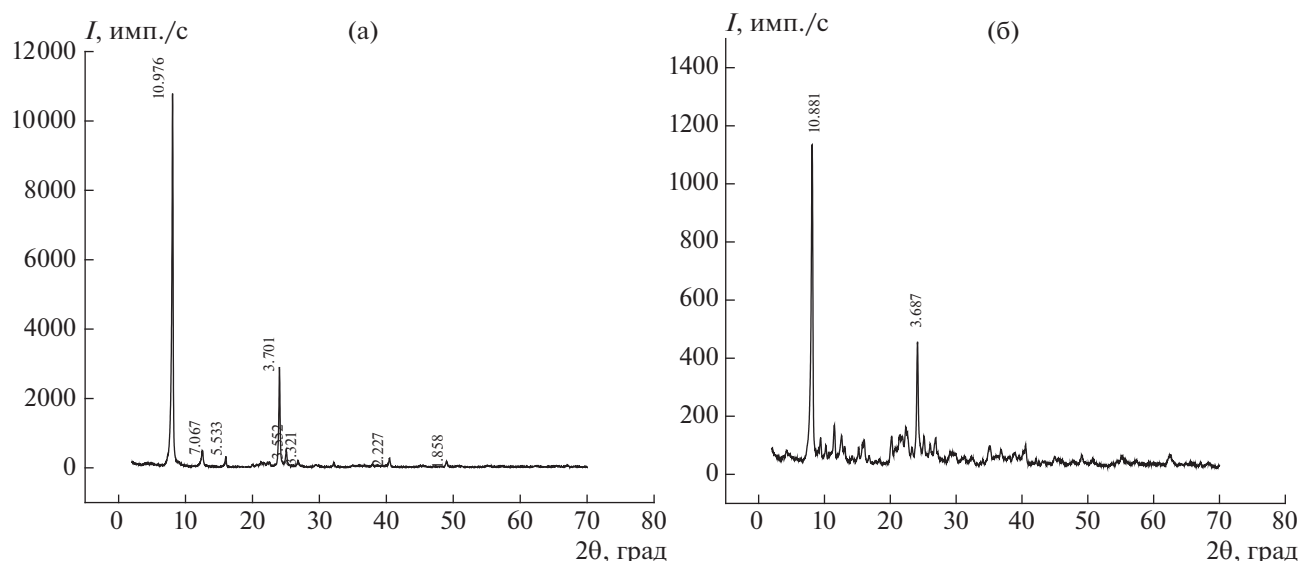


Рис. 3. Дифрактограммы каолина, подвергнутого двухстадийному интеркалированию сначала ДМСО (а), а затем жидкофазным ГМА-Л (б).

Значительные различия в исследуемых образцах наблюдаются в случае применения двухстадийного интеркалирования каолина с обработкой его на 1-й стадии парами ДМСО. Так, приведенная на рис. 3а дифрактограмма свидетельствует о внедрении ДМСО в межплоскостное пространство каолина с образованием интеркалата каолин–ДМСО, что подтверждается появлением пика с  $d = 10.98 \text{ \AA}$  [001] при  $2\theta = 7.52^\circ$ . Рефлекс же, соответствующий базальному отражению исходного каолина с  $d = 7.13 \text{ \AA}$  [001] при  $2\theta = 12.38^\circ$ , заметно ослабевает, а с увеличением длительности интеркалирования полностью исчезает. Из результатов термического анализа каолина, интеркалированного ДМСО (не приводятся по причине ограничения объема статьи), следует, что в результате воздействия его паров образуется достаточно устойчивый интеркалат с содержанием внедренного ДМСО до 17%, который начинает распадаться при  $220^\circ\text{C}$ .

Проведение второй стадии интеркалирования каолина с использованием ГМА-Л (рис. 3б) не влияет на положение основного рефлекса интеркалата каолин–ДМСО, а только несколько снижает его интенсивность, что может говорить о частичном вытеснении ДМСО с образованием более сложного по составу интеркалата каолин–ДМСО–ГМА-Л.

ИК-спектры каолина до и после его обработки в двухстадийном процессе также подтверждают образование интеркалатов. В частности, зарегистрировано понижение интенсивности полос структурных и поверхностных ОН-групп и их смещение в область  $3502 \text{ см}^{-1}$ , а также уменьшение интенсивности полосы при  $1632 \text{ см}^{-1}$ , при-

надлежащей деформационным колебаниям ОН-групп. Кроме того, появляются пики в области  $2852\text{--}2920 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями  $\text{CH}_3$ -групп ДМСО. Возникает также новая полоса при  $3573 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает с увеличением длительности интеркалирования.

Характер интеркалирования другого алюмосиликата (бентонита) заметно отличается от аналогичного процесса с участием каолина. На рис. 4 представлены дифрактограммы исходного бентонита в сухом состоянии и обработанного жидким ГМА-Л. Из рис. 4а следует, что для данного минерала в исходном состоянии наиболее сильный рефлекс 001 соответствует межплоскостному расстоянию  $d = 16.2 \text{ \AA}$  при  $2\theta = 4.96^\circ$ . После воздействия прекурсоров в течение 1 ч при  $20^\circ\text{C}$   $d$  основного базального отражения увеличивается до  $18.9 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об образовании интеркалата бентонит–ГМА-Л. Увеличение времени пропитки при комнатной температуре до 2 ч приводит к образованию интеркалата с  $d = 21.8 \text{ \AA}$  (рис. 4б). Однако следует заметить, что процесс интеркалирования за это время сопровождается заметной аморфизацией минерала, о чем свидетельствует появление на дифрактограммах выраженного галло.

Механизмы взаимодействия ГМА-Л с бентонитом исследовали с применением ИК-спектроскопии (рис. 5). Для сухого бентонита, термообработанного в течение 2 ч при температуре  $200^\circ\text{C}$ , наблюдаются следующие полосы поглощения (рис. 5а): в области  $3638\text{--}3680 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания структурных ОН-групп, перпендикулярных силикатной плоскости); в области  $3445\text{--}$

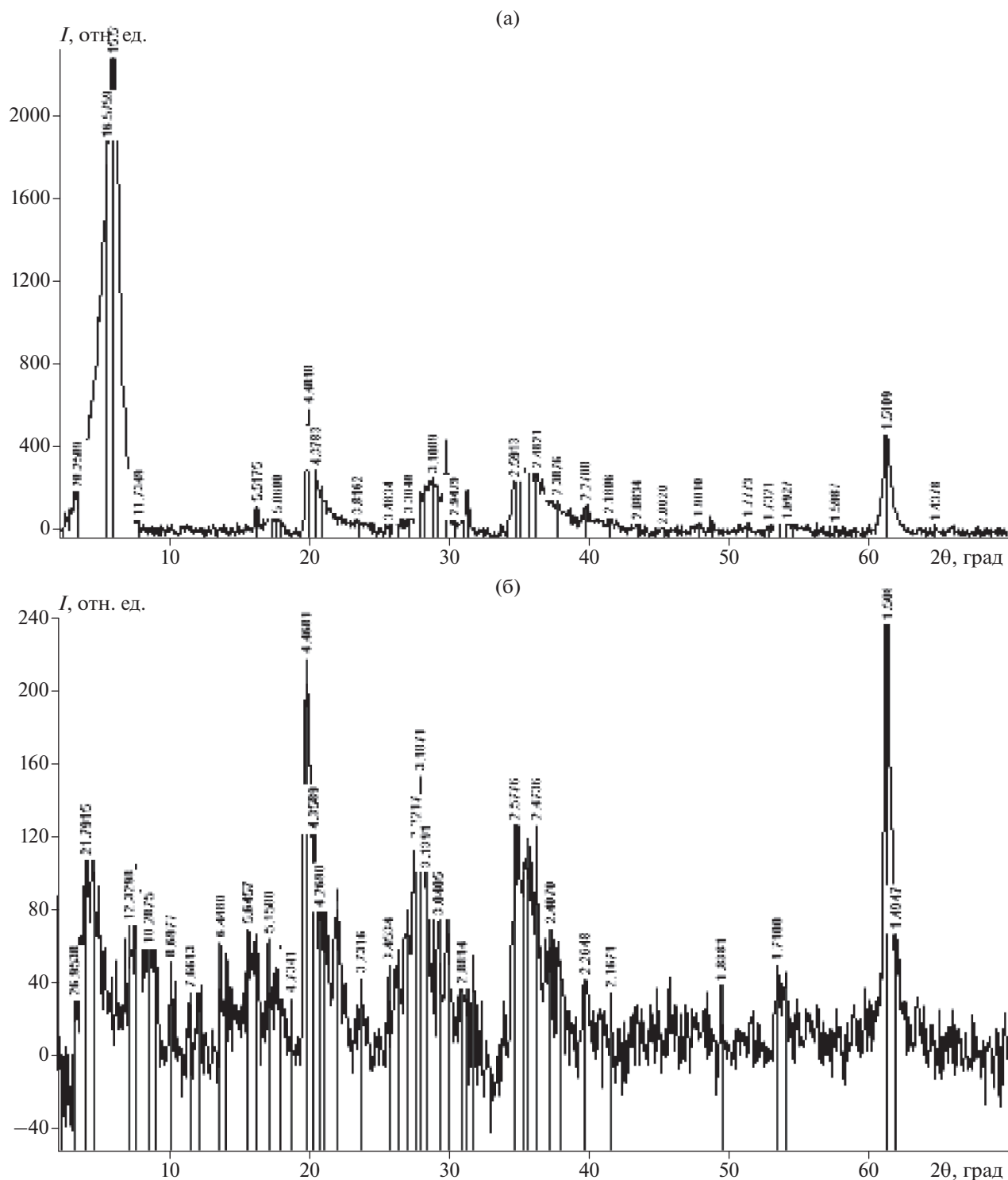


Рис. 4. Дифрактограммы исходного бентонита в сухом состоянии (а) и обработанного жидким ГМА-Л (б).

3497  $\text{см}^{-1}$  (пики, принадлежащие валентным колебаниям структурных ОН-групп, направленных к октаэдрическим вакансиям); при 3402  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания ОН-групп остатков адсорбированной воды); при 1645  $\text{см}^{-1}$  (деформационные

колебаниям ОН-групп); в области 1370–1481  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания Si–O в слоистых силикатах); интенсивный пик при 1010  $\text{см}^{-1}$  (валентные Si–O и деформационные колебания Al–O–H); пик слабой интенсивности при 795  $\text{см}^{-1}$  (симмет-

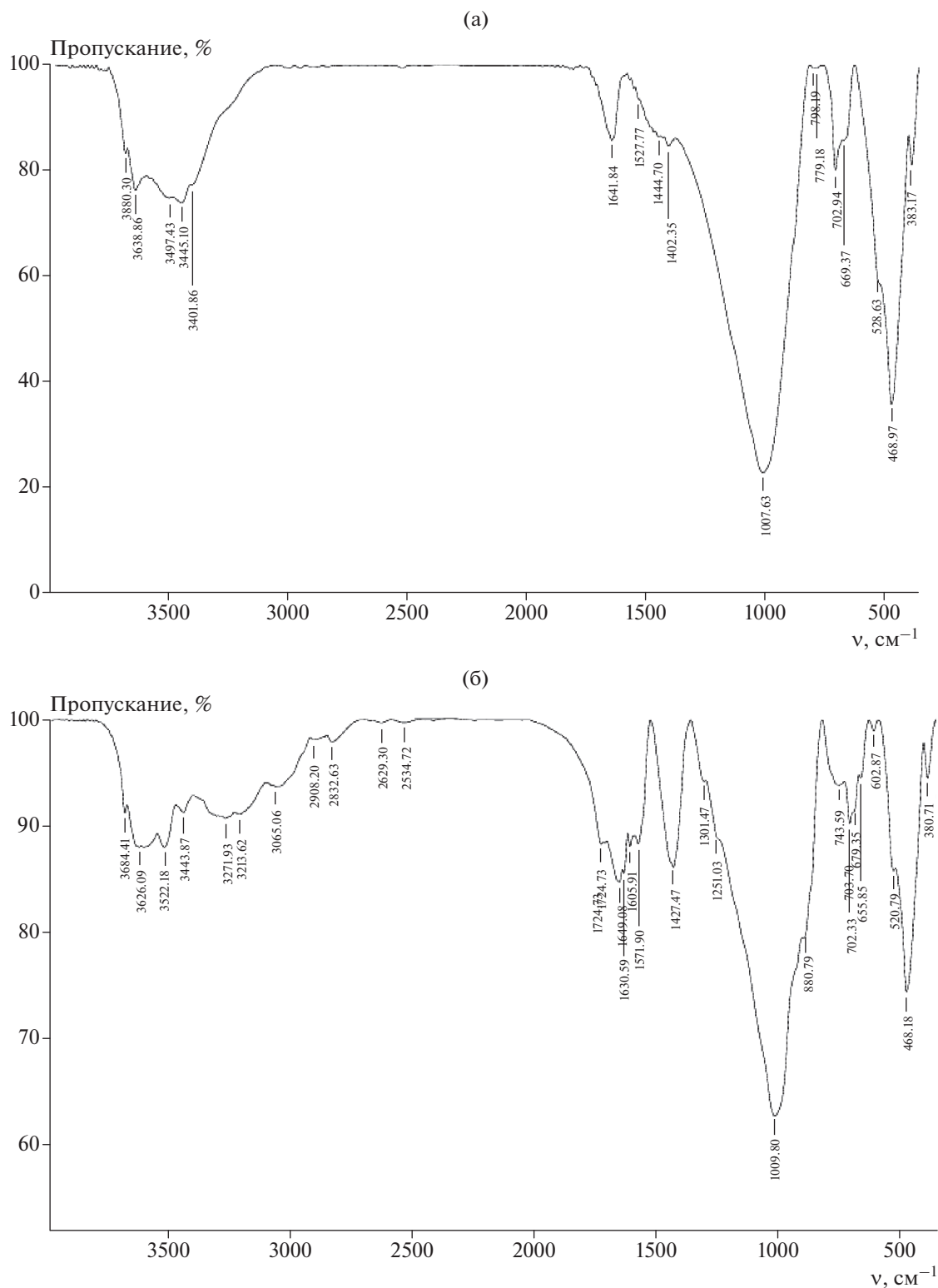


Рис. 5. ИК-спектры исходного бентонита (а) и обработанного ГМА-Л при 20°C в течение 1 ч (б).

ричные колебания мостиковой связи Si–O–Si, характерной для тетраэдра SiO<sub>4</sub>); пики в области 657–703  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания связей Al–O и Si–O–Al; поглощение большой интен-

сивности при 468  $\text{cm}^{-1}$  (деформационные колебания Si–O).

Уже в течение первого часа воздействия на данный минерал интеркалантом ГМА-Л (рис. 5б)

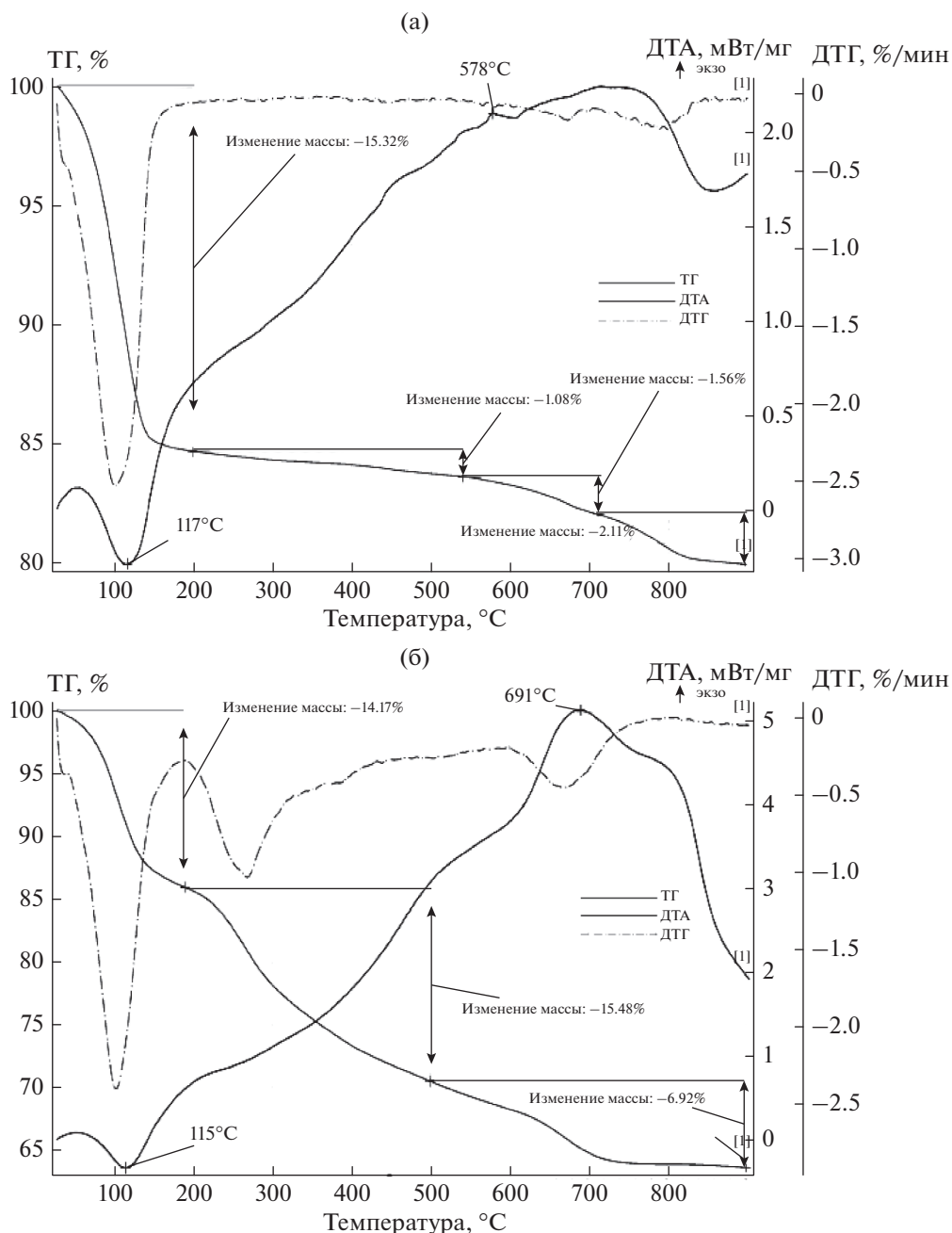


Рис. 6. Результаты термического анализа исходного бентонита (а) и обработанного ГМА-Л (б).

наблюдаются существенные изменения в ИК-спектрах по сравнению с исходным бентонитом (рис. 5а). Так, зафиксировано смещение полосы при  $3636\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей валентным колебаниям ОН-групп, направленных к октаэдрическим вакансиям, а также при  $3497\text{ см}^{-1}$ . Появляются полосы в диапазоне частот  $3213\text{--}3271\text{ см}^{-1}$ , присущие симметричным валентным колебаниям катиона  $\text{NH}_4^+$ , а также полосы низкой интенсивности при  $2832$  и  $2908\text{ см}^{-1}$ , являющиеся комбинацией полос аммонийной структуры. Обнару-

жено поглощение при  $1427\text{ см}^{-1}$ , принадлежащее валентным колебаниям связи Мо—О, и слабые пики при  $2354$  и  $2620\text{ см}^{-1}$ , наличие которых можно отнести к колебаниям СН- и  $\text{CH}_2$ -групп, а при  $1724\text{ см}^{-1}$  — СООН-групп лимонной кислоты. С увеличением времени интеркалирования интенсивности полос, фиксируемых на рис. 5б, значительно возрастают и положение их продолжает изменяться. Все это свидетельствует о том, что процесс интеркалирования раствора ГМА-Л в межплоскостное пространство бентонита сопро-



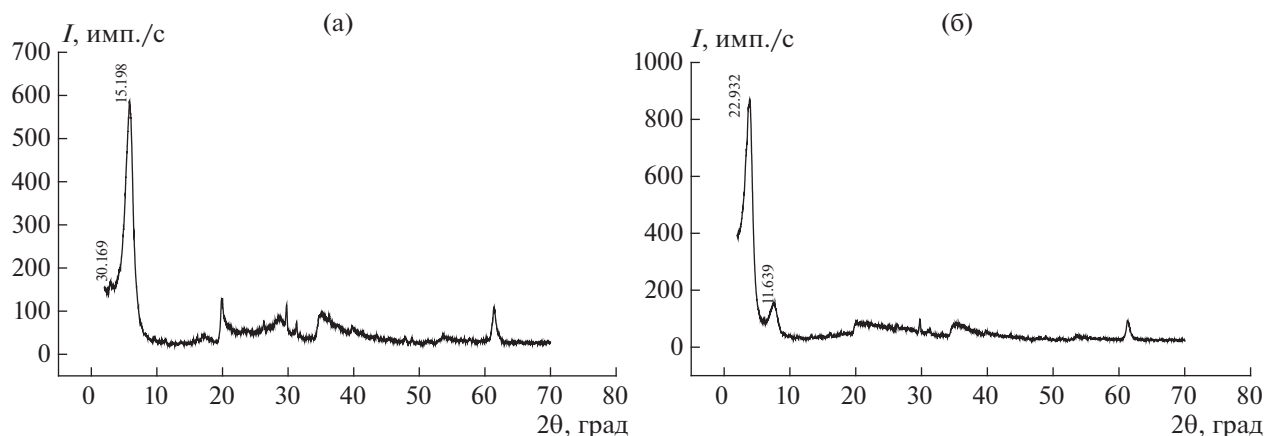


Рис. 7. Диффрактограммы исходного бентонита (а) и интеркалированного ДМСО в течение суток (б).

вождается сложным механизмом межмолекулярных взаимодействий, включающих, по-видимому, ионный обмен, образование ковалентных и донорно-акцепторных связей. При этом какие-либо существенные изменения в поглощениях функциональных групп алюмосиликатного скелета ( $500\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ) при таких временах интеркарирования не обнаружены.

Результаты термического анализа этих образцов показали, что для исходного бентонита характерно наличие эндоэффекта с максимумом при  $117^\circ\text{C}$ , обусловленного удалением адсорбированной воды, присутствие которой связано с высокой удельной поверхностью частиц минерала, ее проникновением в межплоскостное пространство данного алюмосиликата и высокой набухаемостью последнего (рис. 6а). Этот эффект позволяет установить состав и характер гидратированных обменных катионов щелочных металлов, так как они влияют на интенсивность и форму термических эффектов. Потеря структурной воды бентонитом происходит в диапазоне температур  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ . При этих же температурах возможно выделение конституционной воды у примесных минералов группы гидрослюда, которые в небольших количествах присутствуют в составе бентонита. На кривой ДТА наблюдается также экзотермический максимум при  $768^\circ\text{C}$ , обусловленный удалением оставшейся гидроксильной воды и разрушением структуры бентонита.

После обработки исходного бентонита составом ГМА-Л при  $20^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (рис. 6б) наблюдали эндоэффект с максимумом при  $115^\circ\text{C}$ , при этом потеря массы образца составляла 14.17%. В интервале температур  $200\text{--}500^\circ\text{C}$  происходит разложение катиона аммония с выделением аммиака и потерей массы образца 15.5%. Интеркарирование сопровождается некоторым снижением термостабильности бентонита, на что указывает смещение экзоэффекта с максимумом при  $768^\circ\text{C}$  (исходный бентонит), связанного с его структурными

изменениями, в более низкотемпературную область ( $691^\circ\text{C}$ ). При увеличении времени обработки наблюдается дальнейшее смещение эндо- и экзоэффектов в более низкотемпературные области. Из анализа представленных результатов следует, что проникновение данного интеркарианта в межслоевое пространство бентонита составляет около 36 мас. %.

На рис. 7 представлены диффрактограммы бентонита в сухом состоянии и обработанного парама ДМСО на первой стадии двухстадийного процесса интеркарирования. Из рис. 7а следует, что для изучаемого исходного бентонита наиболее сильный рефлекс соответствует межплоскостному расстоянию 15.2 Å. После воздействия паров ДМСО  $d$  основного базального отражения 001 увеличивается до 23 Å (рис. 6б), что свидетельствует об образовании интеркариата бентонит-ДМСО.

Обработка бентонита парами ДМСО приводит также к существенным изменениям ИК-спектров (рис. 8). Особенно это касается области проявления валентных колебаний ОН-групп этого минерала (структурных, свободных поверхностных, вступающих в водородные связи), а именно, при  $3410\text{--}3680\text{ см}^{-1}$ . В частности, наблюдаются исчезновение пика при  $3638\text{ см}^{-1}$ , характерного для исходного бентонита, ввиду смещения его в область  $3542\text{ см}^{-1}$ , а также увеличение интенсивностей пиков при  $3680$  и  $3410\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, зафиксированы поглощения в виде трехплечевого пика с полосами при  $3001$ ,  $2922$  и  $2854\text{ см}^{-1}$ , связанные с присутствием в структуре бентонита ДМСО, которые принадлежат валентным колебаниям связей S=O, C–H и H–C–H последнего, а также поглощение при  $1400\text{ см}^{-1}$ , характерное для деформационного колебания S=O-групп (рис. 8б).

ДТА образцов показал, что для исходного бентонита характерно наличие эндоэффекта с максимумом при  $127^\circ\text{C}$ , обусловленного удалением адсорбированной воды. После обработки в парах



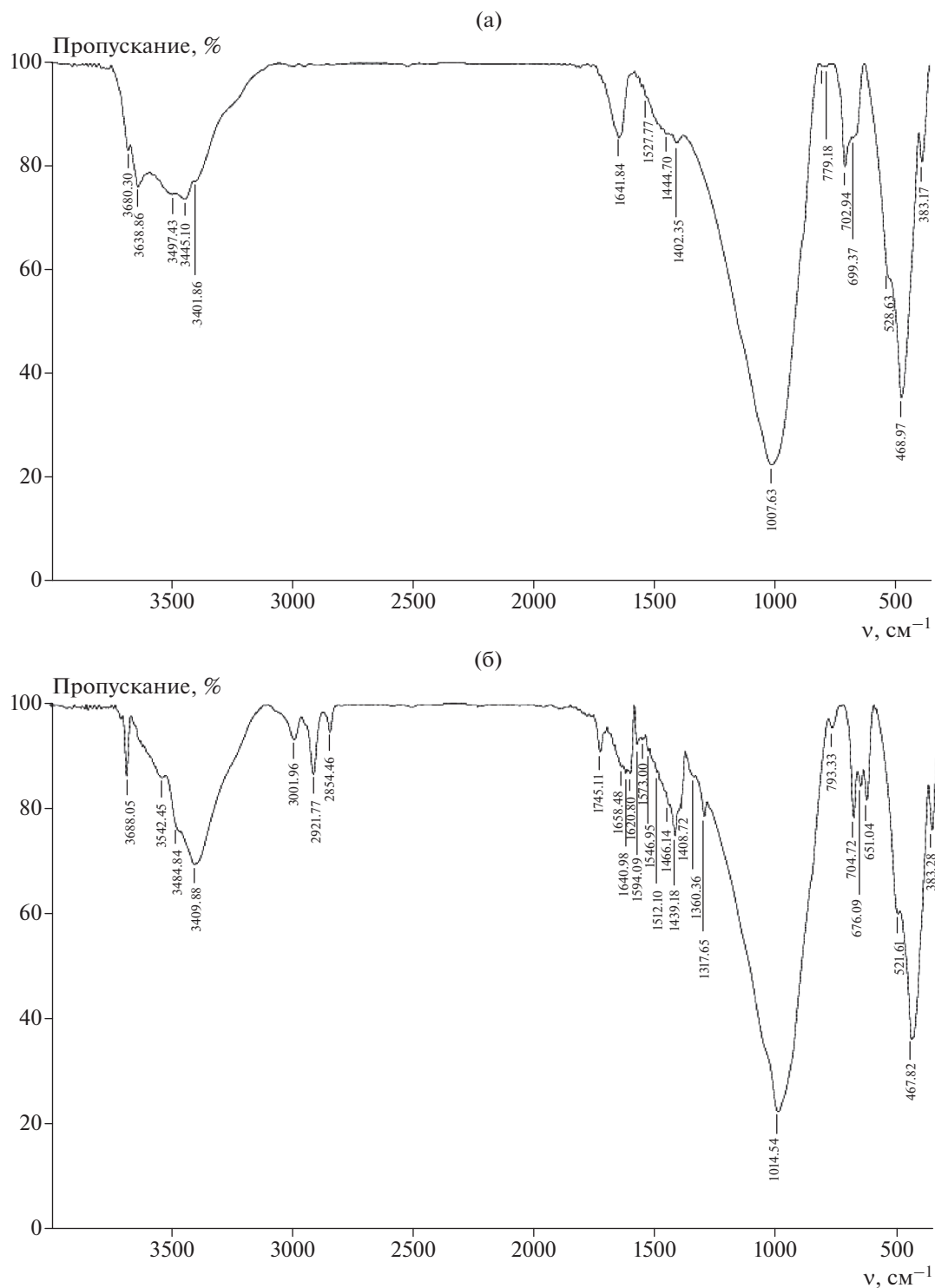


Рис. 8. ИК-спектры исходного бентонита (а) и интеркалированного ДМСО (б).

ДМСО этот эндоэффект смещается в более низкотемпературную область по причине вытеснения некоторого объема адсорбированной бентонитом воды молекулами ДМСО при его внедрении в межпакетное пространство. Интеркалирование сопро-

вождается некоторой потерей термостабильности бентонита, на что указывает смещение экзоэффекта при  $768^{\circ}\text{C}$ , связанного с его структурным переустройством, в более низкотемпературную область. Степень внедрения ДМСО в межплоскост-

ное пространство бентонита составляет 27%, что превышает, как и ожидалось, степень внедрения этого интеркаланта в межслоевое пространство каолина. Обработка данного интеркалата жидкофазной смесью ГМА-Л на 2-й стадии процесса уменьшает  $d$  до 21 Å, что может быть вызвано вытеснением ДМСО в результате внедрения в межслоевое пространство ГМА-Л.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенографического анализа, термического анализа и ИК-спектроскопии показано, что интеркалирование ГМА с добавкой лимонной кислоты в слоистые алюмосиликаты существенно зависит от структурного устройства минералов и фазового состояния прекурсоров. Так, низкотемпературная обработка каолина жидкофазным составом на основе ГМА-Л не позволяет осуществить его внедрение в межплоскостные области этого минерала, что обусловлено как жестким сочленением его структурных пакетов, так и стерическим затруднением, связанным с размерами интеркаланта. Формирование соединения каолин-ГМА-Л с  $d = 10.98$  Å [001] при  $2\theta = 7.52^\circ$  и степенью внедрения прекурсоров 17 мас. % оказалось возможным только в результате двухстадийного процесса интеркалирования с воздействием на 1-й стадии на данный глинистый минерал парами ДМСО.

Благодаря более высокой подвижности структурных пакетов бентонита его интеркалаты получены с использованием как одностадийного (обработка жидкофазным ГМА-Л с расширением межплоскостного расстояния до 21.8 Å), так и 2-стадийного процессов с образованием интеркалата бентонит-ДМСО с  $d$  основного базального отражения 001 23 Å, однако во втором случае зафиксировано более эффективное проникновение прекурсоров в межплоскостную область (до 40 мас. %) и с меньшими энергозатратами.

Процесс интеркалирования ГМА в межплоскостное пространство данных природных алюмосиликатов сопровождается сложным механизмом межмолекулярных взаимодействий, включающих ионный обмен, образование ковалентных и донорно-акцепторных связей. При этом каких-либо существенных изменений в структуре алюмосиликатных скелетов при используемых режимах интеркалирования не обнаружено.

В дальнейшем наши исследования будут направлены на изучение механизма фотохимиче-

ского превращения полученных интеркалатов с образованием полиоксометаллатных соединений молибдена и их глубокого термолиза с целью синтеза наночастиц и нанокластеров различных оксидов этого металла.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (соглашение № X 19-004).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomas J.K.* Photophysical and Photochemical Processes on Clay Surfaces // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 275–280.
2. *Yamase T., Kurozumi J.* Isopolyanions of Molybdenum and Tungsten as Photocatalysts for Hydration of Acetylene // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. № 83. P. 25–32.
3. *Bechinger C., Oefinger G., Herminghaus S., Leiderer P.* On the Fundamental Role of Oxygen for the Photochromic Effect of  $WO_3$  // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 7. P. 4527–4532.
4. *Стахеев А.Ю.* Электронные и каталитические свойства наночастиц металлов и полупроводников на оксидных и цеолитных носителях: Дис. ... докт. хим. наук. М. 2004. 268 с.
5. *Вячеславов А.С.* Синтез магнитных наноконпозигов на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов: Дис. ... канд. хим. наук. М. 2008. 145 с.
6. *Кошевар В.Д., Будейко Н.Л.* Получение наноструктур диоксида титана в межслоевом пространстве глинистых минералов // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 5. С. 632–637.
7. *Ozin G.A., Oskar S., Procopowich R.A.* Smart: New Forms of Tungsten and Molybdenum Oxides // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. № 12. P. 553–560.
8. *Берданова Е.И., Ларин А.М., Шахновская О.Л., Романовский Б.В.* Получение и свойства высокодисперсного оксида меди в цеолитной матрице // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 1997. № 10. С. 1761–1765.
9. *Смоленцева Е.В.* Формирование активных состояний золота в модифицированных цеолитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск. 28 с.
10. *Шпилевская Л.Е., Кошевар В.Д.* Получение, свойства и применение светочувствительных систем на основе парамолибдата аммония // *ЖПХ.* 1998. Т. 71. № 8. С. 1263–1269.
11. *Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А., Козыре С.В.* и др. Исследование фотохромных кластерных систем на основе оксидов молибдена методом ЭПР-спектроскопии // *ФТТ.* 2001. Т. 43. № 4. С. 755–758.