

На правах рукописи

Радишевская Нина Ивановна

**Составы и технология получения неорганических пигментов
и термохромных материалов на основе молибдофосфатов
элементов триады железа**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск — 2002

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Томского государственного университета и в Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

Научные руководители:

Доктор технических наук, профессор
Кандидат химических наук, доцент

Козик Владимир Васильевич
Егорова Лидия Александровна

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Кандидат химических наук, доцент

Бердов Геннадий Ильич
Горленко Николай Петрович

Ведущая организация

**Федеральное государственное унитарное
предприятие «Научно-исследовательский
институт полупроводниковых приборов»
г.Томск**

Защита диссертации состоится « 14 » _____ мая _____ 2002 г. в 12 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 43.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
К.Т.Н

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Получение новых эффективных и дешевых неорганических пигментов и термохромных материалов является важной задачей современного материаловедения. Перспективными в этом отношении могут быть структурированные оксосоединения переходных элементов, в которых малая концентрация хромофора, распределенная в оксидном каркасе, позволит сохранить высокую чистоту цвета. Несомненный интерес представляют изо- и гетерополисоединения, особенности геометрического строения и характера химической связи которых обуславливают необходимую совокупность физико-химических и функциональных свойств. Однако, они остаются еще малоизученным классом координационных соединений. Большая часть научно-исследовательских работ посвящена изучению структуры и свойств гетерополикислот и их солей щелочных металлов. Наиболее подробно исследованы вольфрамфосфаты и вольфрамосиликаты. Научный и практический интерес представляет получение и изучение гетерополисоединений переходных элементов, в частности молибдофосфатов элементов триады железа. Введение катионов с переменной валентностью и использование объемного гетерополианиона позволит получать новые неорганические полифункциональные материалы с переносом заряда.

Работа выполнена в рамках программы: «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» по теме «Разработка составов и технологий высококачественной строительной керамики и теплоизоляционных материалов из природного и техногенного силикатного сырья Сибирского региона» в соответствии с научно-исследовательской тематикой кафедры неорганической химии Томского государственного университета: "Создание научных основ целенаправленного синтеза неорганических веществ и материалов".

Цель работы: разработка составов и технологий получения пигментов и термохромных веществ на основе оксидов переходных элементов, изучение состава и применение их в качестве компонентов силикатных и полимерных композиций.

Для достижения поставленной цели решались *следующие задачи*:

- обосновать выбор изо- и гетерополисоединений для получения термохромных веществ и пигментов;

- определить оптимальные условия получения молибдофосфатов элементов триады железа;
- исследовать состав, структуру и физико-химические свойства синтезируемых молибдофосфатов;
- изучить термическую устойчивость, термохромность и чистоту цвета полученных соединений;
- разработать составы и технологию получения пигментов и термохромных материалов на основе молибдофосфатов элементов триады железа;
- создать новые термостойкие неорганические материалы с использованием разработанных составов термохромных веществ;
- разработать новые композиции с использованием пигментов на основе молибдофосфатов, пригодных для получения цветных эмалей, окрашивания силикатных и полиакрилатных материалов.

Научная новизна.

1. Впервые получены и исследованы физико-химические свойства молибдофосфатов элементов триады железа, установлено влияние состава исходных компонентов, кислотности среды на образование термохромных гетерополисоединений со структурой Кеггина.

2. Установлено влияние химической природы катиона металла на условия синтеза, физико-химические, оптические свойства и термическую устойчивость молибдофосфатов.

3. Установлен состав и общая формула молибдофосфатов элементов триады железа. Доказано, что при осаждении из солянокислых растворов в состав соединений входит кристаллизационная вода и хлорид-ион. Установлена роль хлорид-иона в стабилизации получаемых гетерополиструктур.

4. Впервые установлено влияние хлора и типа кристаллической структуры на термохромные свойства молибдофосфатов железа и кобальта. Предложена модель-схема переноса заряда при термохромном переходе, в котором участвуют структурные фрагменты гетерополисоединений.

5. Установлено, что молибдофосфаты железа и кобальта являются широкозонными полупроводниками.

6. Установлено, что элементы структуры синтезированных молибдофосфатов сохраняются в силикатных расплавах (900°C), что обеспечивает интенсивное окрашивание эмалей и легкоплавких глазурей.

Практическая ценность:

- разработаны составы и технология получения пигментов и термохромов на основе молибдофосфатов железа (II,III) и кобальта (II);
- получены пигменты на основе гетерополисоединений, окрашивающие из водных растворов силикагель, фарфоровый порошок, диопсид, тремолит и волластонит;
- получены термохромные композиции на основе молибдофосфатов железа, кобальта и алюмофосфатной связки;
- разработаны составы эмалей сине-сиреневого диапазона с использованием молибдофосфата кобальта;
- разработана технология окрашивания полимеров на основе метилметакрилата полученными пигментами.

Реализация работы. Полученные молибдофосфаты железа (II,III) и кобальта (II) были опробированы в качестве термохромов в ООО НПП «ПИК», в составе защитно-декоративных покрытий в ООО «ТИЭМ», в качестве пигментов для полимерных композиций на основе ненасыщенных полимерных смол на ОАО «Томскводпроект» г. Томска, на ТОО «Майолика» (Богашево Томской обл.) проводятся испытания их в качестве пигментов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на VII Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (г. Кемерово 1998), на научно-практической конференции молодых ученых ТГПУ (г. Томск 1998), на научно-технической конференции «Архитектура и строительство. Наука, образование, технологии, рынок.» (г. Томск 1999), на XXXVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (г.Новосибирск 2000), на научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г.Томск 2000), на научно-практической конференции, посвященной 90-летию профессора В. В. Серебренникова (г. Томск 2001), на семинаре СО РАН- УрО РАН «Термодинамика и неорганические материалы» (г. Новосибирск, 2001), а также на научных семинарах кафедры неорганической химии ТГУ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста и состоит из шести глав и основных выводов, содержит 39 рисунка, 19 таблиц. Список литературы насчитывает 120 источников.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, включая 2 статьи в центральной печати, 2 статьи в сборниках ТГУ, 6 тезисов докладов на международных и региональных конференциях.

На защиту выносятся:

- составы и технология получения молибдофосфатов железа и кобальта со структурой Кеггина;
- кристаллическая структура и свойства полученных молибдофосфатов элементов триады железа;
- выявленная взаимосвязь термической устойчивости, термохромности и чистоты цвета с составом молибдофосфатов элементов триады железа;
- механизм проявления термохромных свойств;
- технология получения молибдофосфатов железа и кобальта, окрашивание ими неорганических наполнителей для строительных композиций и акриловых полимеров;
- составы и процесс получения цветных эмалей, термохромных и защитно-декоративных покрытий строительных материалов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, определены цели и задачи работы, отражены основные научные результаты и практическая значимость исследования.

Первая глава посвящена современному состоянию исследований в области получения, изучения свойств и применения гетерополисоединений. Проведен анализ научно-технической информации, посвященный изучению разнообразных структур гетерополианионов. Показано, что наиболее исследованными являются гетерополикислоты на основе вольфрама и молибдена и их соли щелочных и щелочноземельных металлов. Проведено обоснование выбора объекта исследования, показано, что перспективными светостойкими неорганическими пигментами являются молибдофосфаты элементов триады железа. Введение d-элементов позволит изменять оптические и электро-физические свойства. Цвет таких неорганических комплексных соединений в значительной степени будет определяться природой гетероатома и характером заполнения d-подуровня катиона.

Во второй главе дана характеристика исходных материалов, описаны использованные методы исследования. При выполнении экспериментальных работ использованы реактивы квалификации "ХЧ" и "ЧДА".

Молибдофосфаты элементов триады железа получали из молибдофосфорной кислоты, а также путем взаимодействия оксида

молибдена- MoO_3 , гидрофосфата натрия - Na_2HPO_4 с солями: хлоридом железа (III) - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и железа (II), полученным из соли Мора $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, осаждением сульфат ионов хлоридом бария, а также хлоридом кобальта - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и хлоридом никеля - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гетерополисоединения синтезировали в кислой и нейтральной средах.

Состав и структуру полученных веществ определяли по результатам химического, дифференциально-термического, рентгенофазового и спектрального анализов. Термический анализ исходных и полученных веществ проводили на дериватографе Q-1500 системы Паулик-Паулик-Эрдей в интервале температур $20\text{-}1000^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. в платиновых тиглях. В качестве стандарта использовали оксид алюминия. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М, с использованием трубки с медным анодом и скоростью счетчика $2^\circ/\text{мин}$. Содержание хлорид - ионов, входящих в твердую фазу, определяли меркуриметрическим методом, содержание фосфора оценивали по результатам спектрального анализа, проведенного на спектрографе ИСП. Для идентификации типа гетерополианиона применяли инфракрасную спектроскопию в области $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ (SPECORD-M80). Ширину запрещенной зоны рассчитывали из спектров отражения в диапазоне $200\text{-}900\text{ нм}$ (SPECORD-M40).

В третьей главе приведены результаты исследований условий синтеза молибдофосфатов Fe (II,III), Co (II) и Ni (II), влияния pH среды на состав и структуру полученных соединений. Гетерополимолибдаты железа, кобальта синтезировали в водных растворах двумя способами, представленными на рис.1 и 2. В результате взаимодействия хлорида никеля (II) с 12-молибдофосфорной кислотой и из оксида молибдена в нейтральной среде при

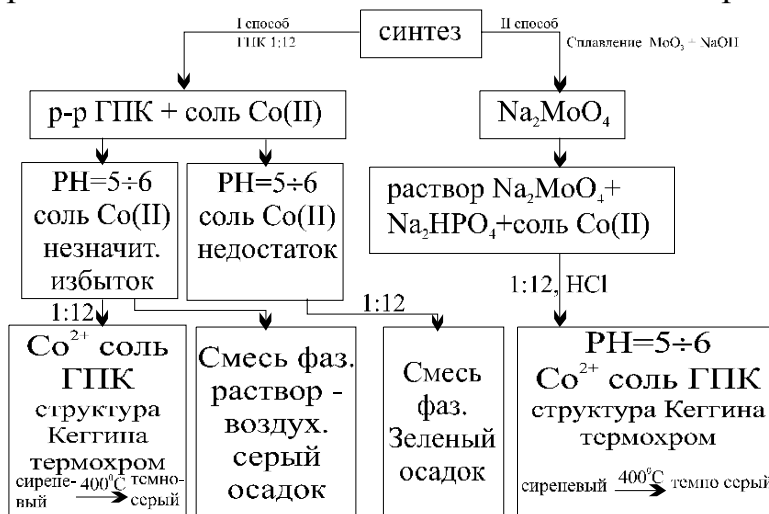


Рис. 1. Схема получения молибдофосфатов Co (II)

длительном стоянии раствора образуется осадок бледно-зеленого цвета, состоящий из смеси фосфатов и молибдатов.

Установлено, что состав, структура и свойства синтезируемых соединений зависят от кислотности раствора. Влияние исходных реагентов и pH среды на состав полученных солей показано в табл. 1.

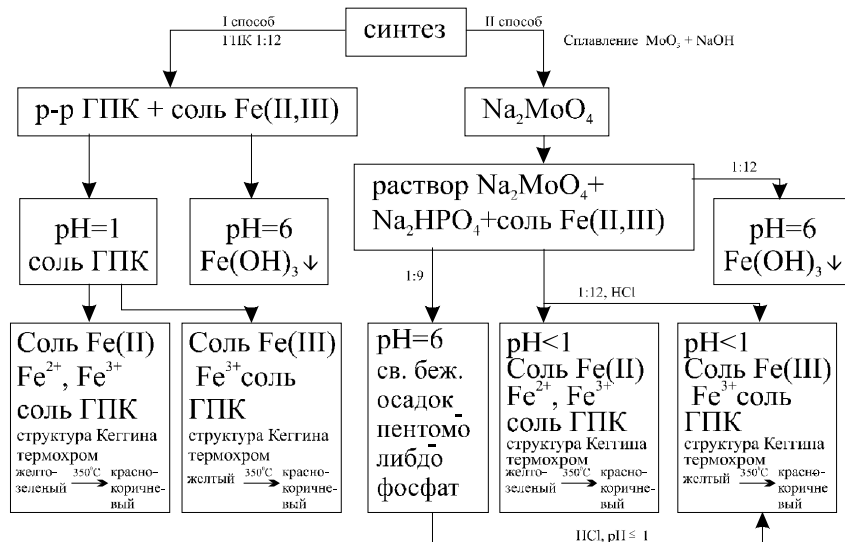


Рис. 2. Схема получения молибдофосфатов Fe (II,III)

В кислой среде при $\text{pH} < 1$ гетерополиоксидная кислота с хлоридом железа (II), полученным из соли Мора, дает яркий травянисто-зеленый осадок 12-молибдофосфата железа (II) $\text{Fe}(\text{NH}_4)[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$, а с хлоридом железа (III) - осадок $\text{Fe}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$ желтого цвета. В результате синтеза из оксида молибдена (VI) в кислой среде образуются $\text{Fe}(\text{NH}_4)[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$ и $\text{Fe}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$. Полученные гетерополисоли железа (II), в отличие от солей железа (III), плохо растворимы в воде. В нейтральной среде на состав получаемых продуктов оказывает влияние высокая гидролизуемость катиона железа (III). В состав осадка входит гидроксид железа (III), придающий ему красно-коричневую окраску, 12-молибдофосфат при этом не образуется.

При получении соединения из оксида молибдена, при стехиометрическом соотношении $\text{P/Mo} = 1:9$ с хлоридом железа (III) в нейтральной среде образуется рентгеноаморфный осадок состава $\text{FeH}_3[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бежевого цвета. Синтез гетерополисоединений кобальта проводили в кислой и слабокислой средах из растворов 12-молибдофосфорной кислоты и из оксида молибдена (VI) с хлоридом кобальта. В кислой среде ($\text{pH} < 1$) образование молибдофосфата кобальта не происходит. При взаимодействии

Таблица 1.

Влияние исходных реагентов и условий синтеза на состав продукта.

Способ	Исходные реагенты	pH	Соотношение P:Mo	Состав продукта
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ + соль Fe II	<1	1:12	$Fe(NH_4)[PMo_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O \cdot 4HCl$
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ + соль Fe II	≈ 6 -7	1:12	осадка нет
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	<1	1:12	$Fe[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O \cdot 4HCl$
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	≈ 6 -7	1:12	$Fe(OH)_3$
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , соль Fe II	<1	1:12	$Fe(NH_4)[PMo_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O \cdot 4HCl$
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	<1	1:12	$Fe[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O \cdot 4HCl$
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	≈ 6 -7	1:12	$Fe(OH)_3$
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	≈ 6 -7	1:9	$FeH_3[(PO_4)_2Mo_5O_{15}] \cdot 10H_2O$
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	<1	1:9	$Fe[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O \cdot 4HCl$
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	<1	1:12	осадка нет
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	<1	1:12	осадка нет
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (недост.)	≈ 5 -6	1:12	$NaCo^{2+}Co^{3+}(MoO_4)_3$, MoO_2Cl_2 , $Co_3(PO_4)_2$
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (изб., под маточным р-ром)	≈ 5 -6	1:12	$Co_2H_3[PMo_{11}O_{39}] \cdot 11H_2O \cdot 2HCl$
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (изб., р-р воздух)	≈ 5 -6	1:12	MoO_2Cl_2 , $NaCo^{2+}Co^{3+}(MoO_4)_3 \cdot 4H_2O$
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	≈ 5 -6	1:12	$Co_2H_3 [PMo_{11}O_{39}] \cdot 20H_2O \cdot 3HCl$
I	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	≈ 6 -7	1:12	$Ni[HPO_4] + NiMoO_4$
II	MoO_3 , Na_2HPO_4 , $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	≈ 6 -7	1:12	$Ni[HPO_4] + NiMoO_4$

12-молибдофосфорной кислоты с недостатком хлорида кобальта в среде близкой к нейтральной образуется несколько фаз: двойной молибдат кобальта $\text{NaCo}^{2+}\text{Co}^{3+}(\text{MoO}_4)_3$, дихлородиоксомолибдат MoO_2Cl_2 , а также незначительное количество фосфата кобальта.

При взаимодействии 12-молибдофосфорной кислоты с незначительным избытком хлорида кобальта при $\text{pH}=5-6$ из раствора выпадает осадок 11-молибдофосфата кобальта (II) – $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ сиреневого цвета, а на границе раствор-воздух образуется вещество темно-серого цвета. Соединение, полученное при синтезе из оксида молибдена с хлоридом кобальта в нейтральной среде, можно также отнести к 11-молибдофосфату кобальта (II) состава $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl}$.

В отличие от солей железа и кобальта, никель не образует структурированных гетерополисоединений. Образование соединений затруднено, что очевидно связано с электронным строением атома, маленьким размером катиона и низким координационным числом никеля. Гидролиз солей и увеличение основности в ряду Fe-Co-Ni смещает условия формирования соединений в щелочную область. Синтез на основе оксида молибдена применим только для получения молибдофосфатов кобальта и железа, так как при высоких значениях, pH существование гетерополианиона со структурой Кеггина затруднено. Заселенность d-подуровня и высокое координационное число позволяет катионам железа (II,III) и кобальта (II) образовывать термически устойчивые молибдофосфаты.

В четвертой главе рассмотрены фазовый состав и термическая устойчивость гетерополисоединений железа (II,III), кобальта (II) и осажденных солей никеля (II). 12-Молибдофосфаты железа (III), образованные в кислой среде из гетерополиокислоты и на основе оксида молибдена, имеют состав $\text{Fe}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$. Соли железа (II), полученные двумя способами, - $\text{Fe}(\text{NH}_4)[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$ и $\text{Fe}(\text{NH}_4)[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$. В нейтральной среде синтезирована соль $\text{FeH}_3[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Состав соединений подтвержден посредством ИК-спектроскопического, термогравиметрического, спектрального, химического и рентгенофазового анализов. Согласно данным дифференциально-термического анализа (рис.3а), в первом случае, в структуру указанных выше солей железа (III), входят четыре молекулы воды, которые теряются при нагревании в интервале температур $50-90^\circ\text{C}$ и $110-140^\circ\text{C}$. Кажущаяся энергия активации процесса дегидратации составляет 66 кДж/моль, порядок реакции

1,5. Сравнительный анализ термического разложения 12-молибдофосфата железа (III) и 12-молибдофосфорной кислоты (рис.3б) свидетельствует о термической устойчивости соли. На термограмме разложения кислоты наблюдаются потеря адсорбированной и кристаллизационной воды в интервале температур 50-140⁰С. Разрушение гетерополикислоты при 420⁰С с образованием воды и димерного оксида Р₄О₁₀ согласуется с литературными данными. При высоких температурах происходит образование оксида МоО₃, присутствие которого подтверждается эндоэффектом при температуре 780-790⁰С, что соответствует фазовому переходу МоО₃. На термограмме 12-молибдофосфата железа (III) не наблюдается разрушения гетерополианиона. Ионы Fe³⁺ и Cl⁻, входящие в структуру гетерополисоли, повышают

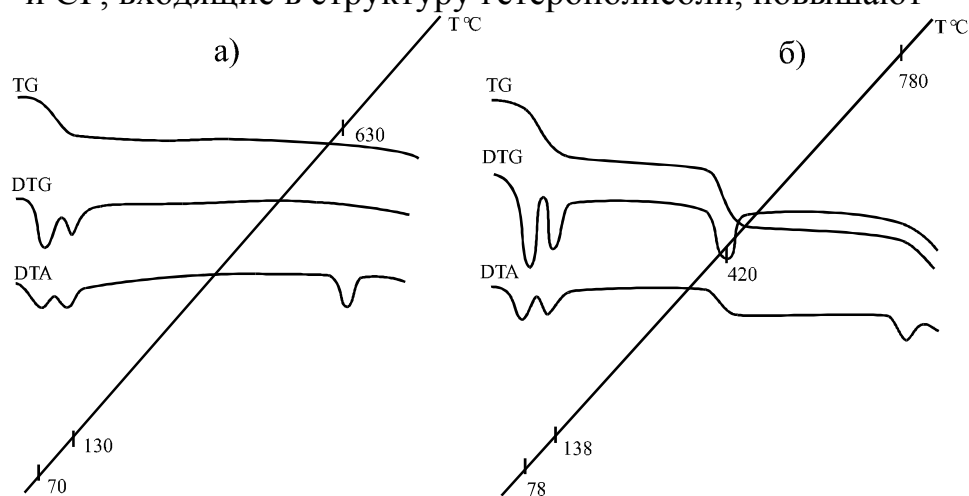


Рис. 3 Термограммы: а) 12 – молибдофосфата железа (III), б) – 12 молибдофосфорной кислоты

термическую устойчивость гетерополианиона. Вхождение ионов подтверждают и данные ИК- спектроскопии. На спектрах синтезированных соединений железа(III) (рис. 4). присутствуют полосы, характерные для гетерополиструктур с частотами валентных колебаний кластеров Кеггина: (Р-О), (Мо=О), (Мо-О-Мо) и деформационных колебаний (Р-О) в области 1060 см⁻¹, 960 см⁻¹, 870 см⁻¹, 510 см⁻¹ соответственно. Однако, в отличии от спектров 12- молибдофосфорной кислоты, в области 595 см⁻¹ и 410 см⁻¹ наблюдаются дополнительно частоты колебаний связей (Fe-О) и (Fe-Cl) соответственно, а в области 3700см⁻¹ - полоса поглощения связи (-ОН). Сопоставительный анализ исходных и отожженных образцов показывают, что отжиг 12-молибдофосфатов железа (III) Fe[РМо₁₂О₄₀].4Н₂О.4НCl не приводит к разрушению гетерополианиона. На ИК-спектрах отожженных образцов присутствуют частоты, характерные для структур Кеггина (рис. 5). Наблюдается незначительное смещение узкой полосы поглощения Fe-ОН от

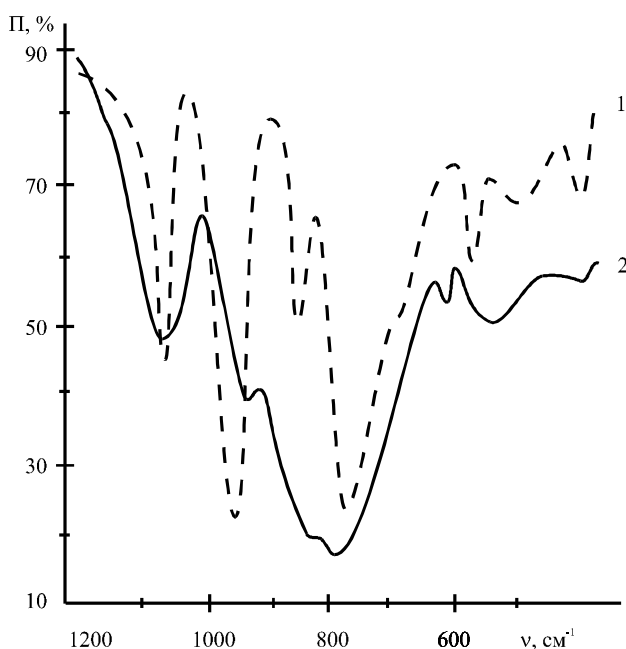


Рис. 4. ИК-спектры 12-молибдофосфата железа-(1) и пентамолибдофосфата железа(III)-(2). Т- пропускание (%), ν - волновое число (cm^{-1})

3700 cm^{-1} до 3670 cm^{-1} . Колебания связей Fe-Cl при 410 cm^{-1} остаются неизменными.

В нейтральной среде, при соотношении $\text{P}:\text{Mo}=1:9$, образуется осадок, имеющий структуру с тетраэдрическим окружением гетероатома - P_2Mo_5 , где в качестве центрального атома вместо фосфора выступают фосфат или гидрофосфат ионы. На ИК- спектрах соли (рис. 4.), полученной в нейтральной среде, наблюдаются частоты колебаний ионов $[\text{HPO}_4^{2-}]$ при 1050 cm^{-1} и

550 cm^{-1} , а также широкий пик в интервале от 700 cm^{-1} до 900 cm^{-1} , характерный для колебаний валентных и мостиковых связей молибдена с кислородом.

На ИК- спектрах 12- молибдофосфатов железа (II) (рис. 6), полученных двумя способами из соли Мора, наблюдаются полосы поглощения $-\text{NH}_4^+$ при 3300 cm^{-1} и 3050 cm^{-1} .

Соли 12- молибдофосфатов железа (II), полученные двумя способами, имеют аналогичные термограммы разложения (рис. 7). В состав обеих солей входят поглощенная и кристаллизационная вода, которая теряется при нагревании в интервалах температур $60\text{-}110^\circ\text{C}$ и $130\text{-}220^\circ\text{C}$. Наблюдается

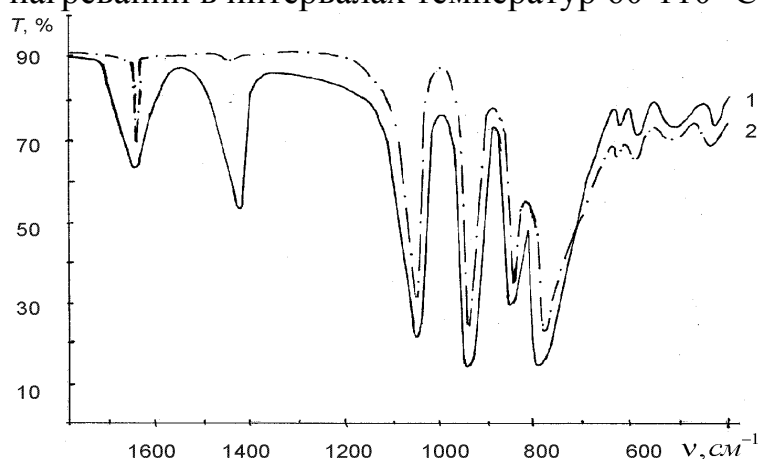


Рис. 5. ИК- спектры 12-молибдофосфата железа(III) до (1) и после отжига (2).

потеря массы при температурах $450\text{-}460^\circ\text{C}$ с ярко выраженным экзоэффектом, что связано с разложением соли и выделением NH_3 .

Термогравиметрический расчет указывает на вхождение в состав солей 8 молекул воды, в первом случае и 16 – во втором. Энергия

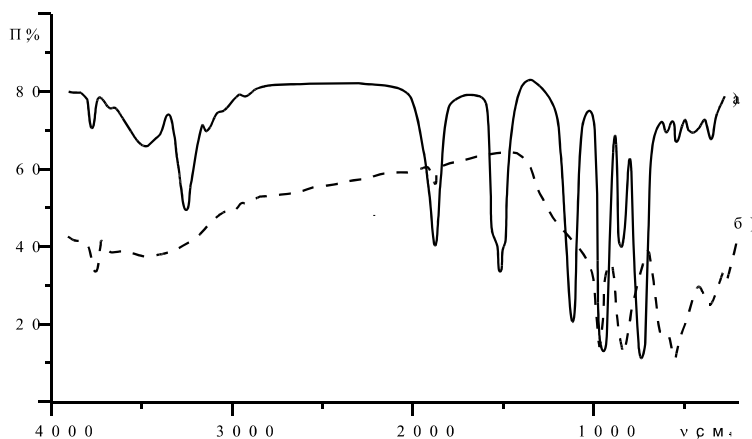


Рис. 6. ИК- спектр 12- молибдофосфата железа(II) до - а) и после отжига - б).

активации процесса дегидратации составляет 50 кДж/моль и 70 кДж/моль соответственно.

В солях 12- молибдофосфата железа (II,III), полученных осаждением из солянокислых растворов меркурометрическим методом определены хлорид-ионы. Расчеты указывают

на содержание 4 молей HCl.

При синтезе соединений из 12- молибдофосфорной кислоты с недостатком хлорида кобальта в нейтральной среде и упаривании раствора идет

частичное разрушение гетерополианиона. Данные ИК-спектроскопии (рис.8). свидетельствуют об образовании в системе нескольких фаз. На ИК- спектре синтезируемого соединения присутствуют полосы поглощения, характеризующие MoO_2Cl_2 - узкая полоса с частотой 990 см^{-1} и при 400 см^{-1} . Кроме того, наблюдаются колебания связи O-Cl с частотами 850 см^{-1} и 630 см^{-1} .

Диоксогруппа MoO_2^{2+} дает интенсивную полосу в области $950\text{-}850 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания $\nu(\text{Mo}=\text{O})$. Для молибдатов характерны полосы поглощения в интервале от 700 см^{-1} до 950 см^{-1} , фосфаты проявляются при 1050 см^{-1} - $\nu(\text{P-O})$ и при 580 см^{-1} и 500 см^{-1} - $\delta(\text{P-O})$. Колебания связи ионов кобальта - $\nu(\text{Co-O})$

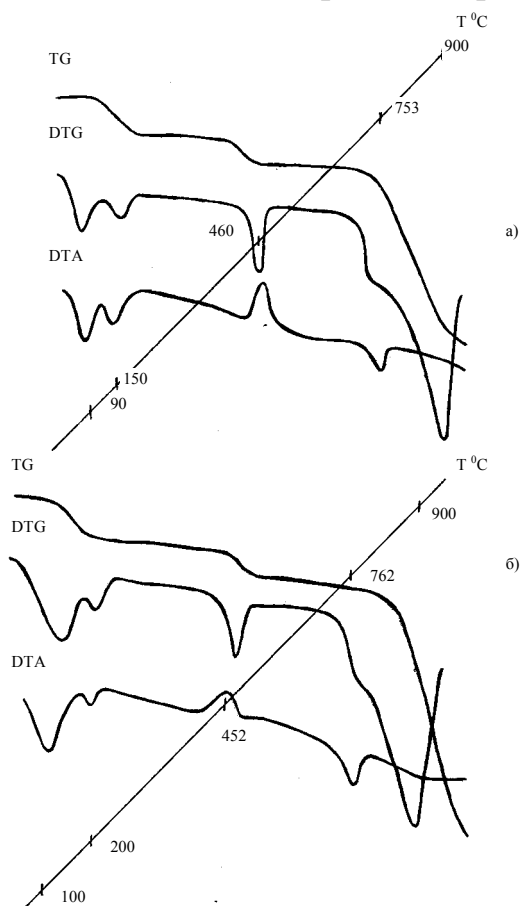


Рис.7 Термограммы разложения 12-молибдофосфата железа(II) полученного из молибдофосфорной кислоты — а) и на основе оксида молибдена — б)

соответствуют частотам 670 см^{-1} и 620 см^{-1} , а $\nu(\text{Co-Cl}) - 420\text{ см}^{-1}$. Данные РФА подтверждают наличие двойного молибдата и фосфата кобальта.

При взаимодействии 12- молибдофосфорной кислоты с незначительным избытком хлорида кобальта при $\text{pH}=5-6$ образуется 11-молибдофосфат кобальта (II) – $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$, что

подтверждается ИК- спектрофото-метрическим методом анализа. На ИК- спектре (рис.9) синтезируемого соединения присутствуют полосы частот

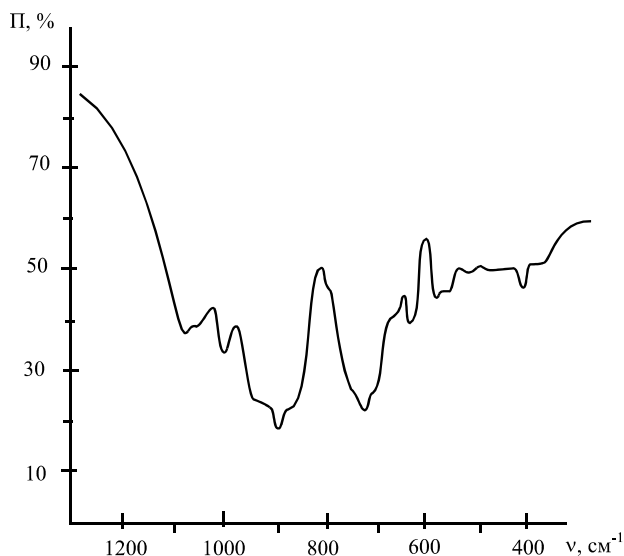


Рис. 8. ИК- спектр смеси солей кобальта.

Co-OH при 3710 см^{-1} . Данные термического анализа также свидетельствуют о наличии гетерополиструктуры в полученном соединении. Потеря поглощенной и кристаллизационной воды идет при $50-90\text{ °C}$ и $110-130\text{ °C}$

соответственно. Температурное смещение эффектов для соли, по сравнению

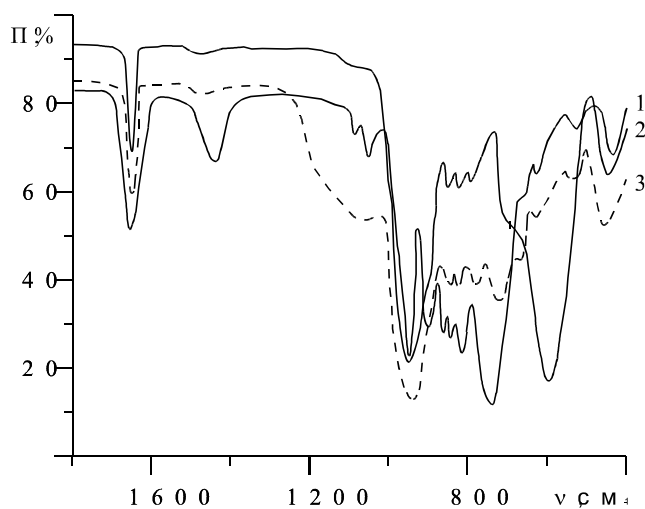


Рис.9 ИК- спектры 11-молибдофосфатов кобальта (II) до (1) и после отжига (2, 3), где 2 – синтез из 12-молибдофосфорной кислоты; 3 – синтез на основе оксида молибдена (VI).

поглощения кластеров типа Кеггина, характерные для гетерополикислот, хотя и наблюдается их незначительное смещение в низкочастотную область спектра. На ИК- спектре валентное колебание P-O , проявляющееся в виде интенсивной узкой полосы при 1060 см^{-1} для $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, для лакунарной формы $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ расщепляется на две компоненты ($1080, 1030\text{ см}^{-1}$).

Наблюдаются колебания групп с 12- молибдофосфорной кислотой, обусловлено влиянием кобальта, входящего в структуру (рис.10). Термогравиметрический расчет показывает, что возможно образование соли кобальта следующего состава $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$.

Энергия активации процесса дегидратации составляет 53 кДж/моль , порядок реакции – 1 (Табл.2). При взаимодействии гетерополикислоты с недостатком

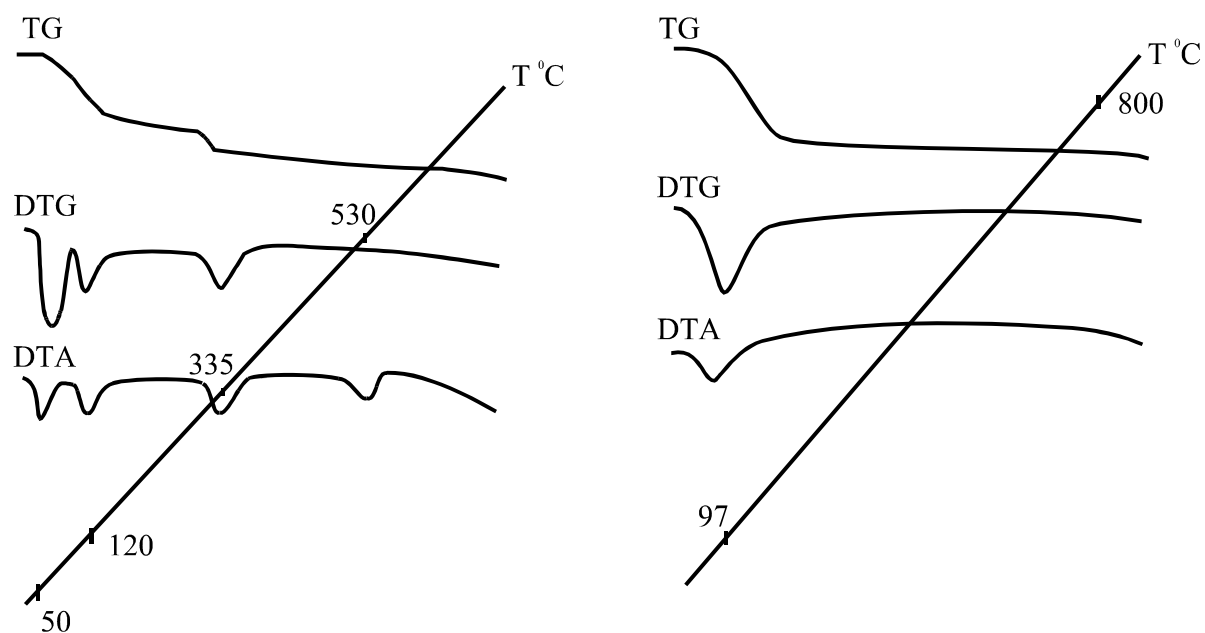


Рис. 10. Термограммы 11-молибдофосфатов кобальта(II), (а) - полученного из 12-молибдофосфорной кислоты, (б)- из оксида молибдена.

и избытком хлористого кобальта в среде близкой к нейтральной протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой происходит смена степеней окисления Co^{2+} на Co^{3+} и Mo^{6+} на Mo^{5+} . При избытке хлорида кобальта осадок приобретает темно-серый цвет, что связано с присутствием большего количества ионов Co^{3+} .

Таблица 2.
Кинетические характеристики процессов дегидратации молибдофосфатов элементов триады железа по данным термического анализа.

соединение	E_a , кДж/моль	n	ΔT , °C	r
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH})_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$	50	1,5	120-200	0,95
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH})_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$	70	1,5	160-220	0,92
$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$	66	1,5	110-160	0,99
$\text{FeH}_3[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	52	1,5	110-160	0,98
$\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$	53	1	110-160	0,99
$\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl}$	110	1	80-160	0,99
$\text{Ni}[\text{HPO}_4] + \text{NiMoO}_3$	63	1	130-260	0,99

примечание: E_a - энергия активации, кДж/моль; n- порядок реакции, ΔT - температурный интервал, °C; r-коэффициент корреляции.

Соединение, полученное в результате синтеза из оксида молибдена с хлоридом кобальта при pH=5-6 также можно отнести к 11-молибдофосфоту кобальта (II) - $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{HCl}$.

11- Молибдофосфат кобальта – $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{HCl}$ разлагается на следующие фазы: CoMoO_4 и $(\text{MoO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Меркурометрический анализ подтверждает наличие ионов хлора в составе солей. 11- Молибдофосфаты кобальта, полученные из кислоты, содержат 2 моля HCl, на основе оксида молибдена – 3 моля HCl. Вхождение фосфора в соединения подтверждается атомно-эмиссионным методом анализа.

В результате взаимодействия хлорида никеля с молибдофосфорной кислотой и на основе оксида молибдена гетерополисоединений со структурой Кеггина не образуется. ИК- спектроскопический, рентгенофазовый и термический анализы указывают на образование многофазной системы, состоящей из смеси фосфатов и молибдатов.

Таким образом, в зависимости от степени окисления катиона, pH среды полученные соединения имеют составы:

для железа – 12-молибдофосфаты и пентамолибдофосфаты, с формульными составами $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH})_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{HCl}$, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH})_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{HCl}$, $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{HCl}$, $\text{FeH}_3[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$; для кобальта – 11-молибдофосфаты с формульным составом $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{HCl}$, $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{HCl}$; для никеля – смесь молибдатов и гидрофосфатов.

В пятой главе приведено исследование физико-химических свойств 12-молибдофосфатов железа (II,III) и кобальта (II) и осажденных солей никеля (II). Молибдофосфаты элементов триады железа ярко окрашены, светоустойчивы и могут быть использованы в качестве пигментов. В табл. 3 приведены характеристики цвета синтезируемых соединений. Проведенные расчеты показывают, что доминирующая длина волны (λ_d) для гетерополисоединений элементов триады железа меняется экстремально, в зависимости от порядкового номера (рис.11). Такой ход обусловлен, очевидно, изменением ионного радиуса, электронного строения и степени окисления элемента. Так, электронная конфигурация электронов железа (III) имеет энергетически выгодную наполовину заполненную орбиталь и наименьший ионный радиус (0,067 нм), доминирующая длина волны составляет максимальное значение- 570 нм. При переходе к двухвалентным ионам количество электронов на d-подуровне составляет соответственно $3d^7$

Таблица 3.

Характеристики цвета (в системе МКО 1964 г.)

Соединение	координаты цвета			координаты цветности		тон λ_d нм	яркость кд·м ⁻²	чистота цвета %
	X ₁₀	Y ₁₀	Z ₁₀	x ₁₀	y ₁₀			
12-молибдо- фосфат железа (III)	49,73	55,00	8,76	0,438	0,485	570	331,2	72
пентамолибдо- фосфат железа	52,12	52,62	25,17	0,401	0,405	575	276,6	40
молибдофосфат кобальта (из кислоты)	21,94	21,45	38,20	0,269	0,263	465	179,6	30
молибдофосфат кобальта (из оксида)	35,80	35,11	61,59	0,270	0,265	455	180,9	26
Осажденные соли никеля	76,48	84,98	83,70	0,312	0,347	520	237,0	5

для Co (II) и 3d⁸ для Ni (II). Уменьшение радиуса катиона и числа не спаренных электронов уменьшает энергию расщепления d-подуровней при образовании связей в гетерополисолях и соответственно λ_d увеличивается от 455 нм для кобальта (II) и до 520 нм для солей никеля (II). Полученные молибдо-фосфаты железа (II) имеют желто-зеленую окраску. Исходя из

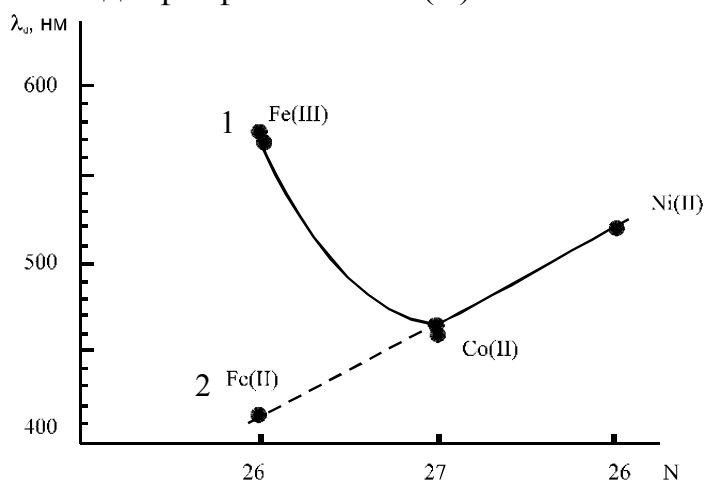


Рис. 11 Диаграмма изменения доминирующей длины волны от порядкового номера элемента.
1) - кривая для синтезированных ГПС;
2) - кривая для двухвалентных элементов.

теории цветности, длина поглощенного цвета должна составлять 415 нм. Если теоретически определить положение точки на диаграмме изменения доминирующей волны цвета от порядкового номера элемента, то зависимость можно определить как линейную.

Полученные 12-молибдо-фосфаты железа (II,III) и 11-молибдофосфаты Co (II),

имеющие структуру типа Кеггина, обладают термохромными свойствами. Окраска соединения меняется от желтой (желто-зеленой) до красно-коричневой - для солей железа и от сиреневой до темно-серой - для солей кобальта. Термообратимое изменение цветности в случае 12-молибдофосфата железа (II,III) в интервале температур 350-400С⁰ обусловлено, по-видимому, не только наличием структуры Кеггина, но и присутствием групп Fe-OH и Fe-Cl. В ИК- спектрах солей присутствуют частоты колебания связей Met-Cl. С увеличением температуры происходит ослабление связей O-H и Fe-Cl, а также усиление водородной связи между H-Cl. Вследствие этого усиливается связь Fe-O, и происходит перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}(P^{5+})$. При охлаждении системы наблюдается обратный перенос и упрочнение связей O-H и Fe-Cl (рис.12). Аналогичный механизм изменения окраски наблюдается и у 12-молибдофосфата кобальта (II). В интервале температур (ΔT): 400-450 °С цвет соединения меняется от сиреневого до темно-серого (см. табл. 4).

По электронным спектрам отражения была рассчитана ширина запрещенной зоны 12-молибдофосфорной кислоты и гетерополисолей железа и кобальта.

Замещение протонов водорода в структуре Кеггина ионами железа приводит к уменьшению протонной проводимости характерной для

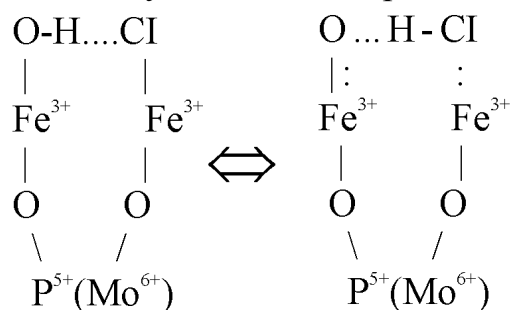


Рис. 12 Схема механизма обратимого переноса заряда в 12-молибдофосфате железа при термической обработке

гетерополикислот. Так, ширина запрещенной зоны увеличивается с 2,55 эВ - в кислотах до 2,66 эВ - в 12-молибдофосфате железа (III). Переход от структуры Кеггина к асимметричной структуре типа P_2Mo_5 сопровождается изменением характера связей в соединении, увеличением ширины запрещенной зоны до 3,31 эВ и потерей термохромности. Для соединений

кобальта характерно более высокое значение ширины запрещенной зоны. В зависимости от структуры и состава солей ширина запрещенной зоны изменяется от 2,66 эВ до 3,73 эВ.

Молибдофосфаты элементов триады железа имеют достаточно высокую яркость и чистоту цвета, что позволяет использовать их в качестве пигментов. Кроме того, соединения со структурой Кеггина могут быть использованы в составе термохромных материалов. Изменение окраски гетерополисое-

динений обусловлено переносом заряда с участием групп –ОН и иона Cl^- , которые остаются в составе соединений и после отжига, что подтверждается

Таблица 4.

Состав, структура и свойства молибдофосфатов железа, кобальта.

Состав	Структура	Цвет исходный	Цвет изме- ненный	ΔT , $^{\circ}\text{C}$	ΔE , эВ
12-молибдофосфорная кислота $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Кеггина	желтый	желтый	-	2,55
12-молибдофосфат железа(III) $\text{Fe}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$	Кеггина	желтый	красно- корич- невый	350- 400	2,66
пентамолибдофосфат железа (III) $\text{FeH}_3[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	P_2Mo_5	светло- бежевый	светло- беже- вый	-	3,31
$\text{Fe}(\text{NH}_4)[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$	Кеггина	желто- зеленый	красно- корич- невый	350- 400	
$\text{Fe}(\text{NH}_4)[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$	Кеггина	желто- зеленый	красно- корич- невый	350- 400	
11-молибдофосфат кобальта (II) $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ (полученный из кислоты)	Кеггина	сирене- вый	темно- серый	400- 450	3,23
11-молибдофосфат кобальта (II) $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl}$ (полученный из оксида Mo)	Кеггина	сирене- вый	темно- серый	400- 450	3,47
Осажденные соли никеля (II)	-	бирюзо- вый	серый	350	3,73

ИК – спектроскопическим методом анализа. Термохромные свойства 12-молибдофосфатов железа и 11-молибдофосфатов кобальта сохраняются и после многократного отжига.

В шестой главе показана область применения полученных 12-молибдофосфатов железа (II,III) и 11-молибдофосфатов кобальта (II).

Способ получения гетерополисолей на основе оксида молибдена является более экономичным по сравнению с получением их из кислоты. По рассмотренному методу можно получать пигменты, используя отходы светотехнической промышленности. Технологическая схема синтеза молибдофосфатов элементов триады железа на основе оксида молибдена проста (рис. 13). Получение пигментов может быть включено в производственный процесс для переработки отходов. Основы технологии сохраняются и при окрашивании природных силикатных наполнителей.

Высокая светостойкость неорганических пигментов на основе гетерополисоединений позволяет использовать их в отделочных материалах при декоративном оформлении фасадов зданий. Гетерополисоли хорошо осаждаются на измельченный фарфор, тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$, диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и силикагелевый наполнитель, что позволяет резко сократить расход пигмента. Интенсивность осаждения молибдофосфатов в указанном ряду возрастает и обусловлена природой физико-химического взаимодействия, в частности определяется кислотно-

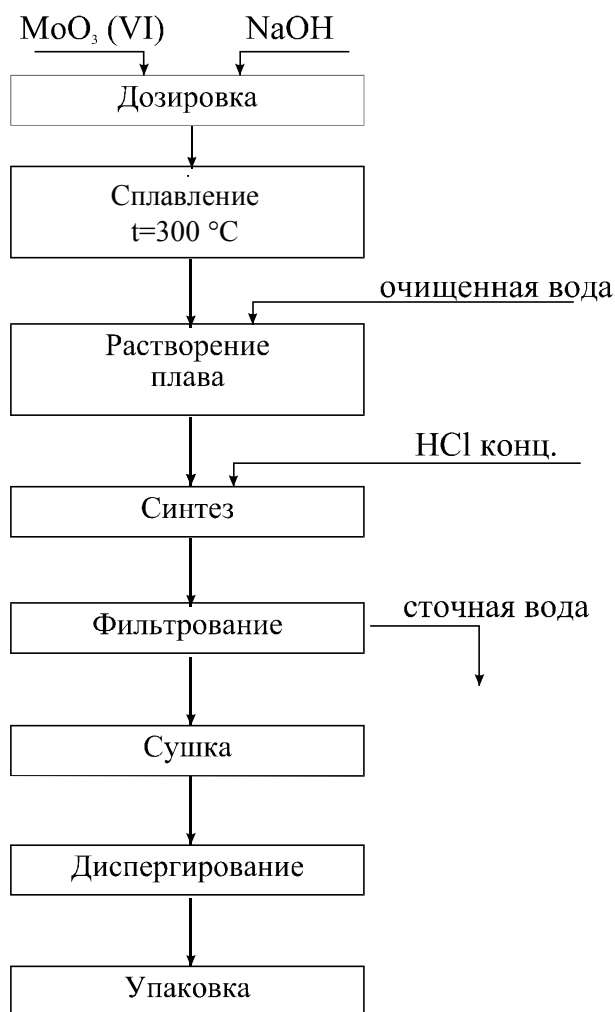


Рис. 13. Технологическая схема синтеза молибдофосфатов элементов триады железа на основе оксида молибдена.

основными свойствами наполнителя. На термодинамически устойчивых структурах со сформированной кристаллической формой осаждение практически не наблюдается (MgO , ZnO , Al_2O_3). Изменение поверхностных свойств, в частности увеличении кислотности и пористости, способствует физико-химическому взаимодействию пигмента с наполнителем. Так на тремолите и диопсиде осаждение пигмента более интенсивное и максимальное на волластоните и силикагеле. Окрашенные наполнители могут быть использованы при получении керамических пигментов.

Пигменты, нанесенные на природные силикатные наполнители, были применены для окрашивания эмалей. Использование небольшого количества полученных молибдофосфатов кобальта позволяет получить

интенсивно окрашенные эмали. Окраска сохраняется при высокотемпературной обработке ($T \approx 900^\circ\text{C}$), что дает возможность использовать пигменты и в легкоплавких глазурях. Для получения эмали предложен следующий состав (масс. %): PbO - 55-60; SiO_2 -30-35; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ -5-10; As_2O_3 -0,2-0,5; $\text{Co}_2\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl}$ - 0,1-1,0; наполнитель- 4-5. Введение молибдофосфата кобальта в эмали обеспечивает получение интенсивного окрашивания в области сине-фиолетового диапазона.

Защитно-декоративные цветные покрытия можно получить, используя технологию производства пеноволластонитовой краски. Для этого непосредственно на волластонит из водных растворов осаждаются молибдофосфаты элементов триады железа. Окрашенный волластонит добавляется в смесь, состоящую из гидроксида алюминия и ортофосфорной кислоты. Готовая к употреблению смесь, наносится на поверхность и образует твердое керамическое покрытие. Для создания более прочного

монолитного покрытия поверхность подвергается термической обработке ($200-210^{\circ}\text{C}$) в течение 1-2 минуты.

Как известно, получение фосфатных связующих протекает при $\text{pH}=1-5,5$. Молибдофосфаты кобальта, внесенные в такую алюмофосфатную связку, сохраняют термохромные свойства, так как структура Кеггина в кислых средах устойчива и обеспечивает термохромные переходы. В приготовленную смесь гидроксида алюминия и ортофосфорной кислоты добавляется 12-молибдофосфаты железа или 11-молибдофосфаты кобальта в количестве 4-10 мас.%. Готовая к употреблению смесь наносится на поверхность и высушивается. Такое термохромное покрытие может быть использовано для контроля температуры нагревательных приборов, печей и котлов.

Соли молибдофосфатов железа и кобальта, растворимые в органических растворителях, хорошо окрашивают полимерные материалы на основе акриловой кислоты и метилметакрилата. Гетерополисоли нанесенные на природные наполнители так же хорошо окрашивают полимеры. Полученные композиции обладают ярким цветом и не выгорают на солнце. Интенсивность окрашивания не изменяется при облучении ультрафиолетовым светом (горелка лампы ДРЛ-400) в течении 45 часов, а также после воздействия уличного дневного света в течении полугода.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.

1. Молибдофосфаты железа и кобальта со структурой Кеггина, обладающих термохромными свойствами, получают из кислых и слабокислых водных растворов
2. Получение термохромных структур может реализоваться двумя способами, основанными на взаимодействии молибдофосфорной кислоты или из оксида молибдена, гидрофосфата натрия с солями железа и кобальта.
3. Стабилизация кеггиновских структур и их термическая устойчивость обусловлена вхождением в структуру хлорид-иона.
4. В термохромных переходах происходит смещение электронной плотности и перенос заряда с участием гидроксильных групп и хлорид-иона, соединенных с фрагментами кеггиновских структур. Образование циклической замкнутой структуры предполагает образование водородной связи между гидроксил- и хлорид-ионами.

5. Все молибдофосфаты элементов триады железа являются пигментами, а со структурой Кеггина дополнительно обладают термохромными свойствами. Полученные пигменты светостойки.
6. При осаждении молибдофосфатов на природные силикаты интенсивность окрашивания и термохромные свойства веществ сохраняются.
7. Наиболее технологичным получением молибдофосфатов железа и кобальта является способ, включающий щелочное сплавление оксида молибдена с последующим смешиванием с гидрофосфатом натрия и хлоридами железа и кобальта.
8. Введение молибдофосфата кобальта в эмали и легкоплавкие глазури обеспечивает получение интенсивного окрашивания в области сине-фиолетового диапазона.
9. Композиции алюмофосфатов с молибдофосфатами со структурой Кеггина могут использоваться в качестве термохромных покрытий для тепловых агрегатов с контрольным диапазоном температур 350-400⁰С и 400-450⁰С.
10. Композиции окрашенных наполнителей с фосфатной связкой могут быть использованы как защитно-декоративные покрытия строительных материалов и изделий.
11. Полимеры на основе метилметакрилата окрашиваются как самими молибдофосфатами элементов триады железа, так и силикатными наполнителями с осажденными пигментами.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В. Структура молибдофосфатов железа(II),(III) и их физико-химические свойства.//Журнал прикладной химии. - 2000. - Т. 73. - №7.- С. 1066-1068.
2. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В. Влияние структуры и состава на физико-химические свойства молибдофосфатов железа и кобальта. Известия Вузов. Физика. - 2000.- Т. 10. - С. 92-93.
3. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В., Чернов Е.Б. Синтез и изучение свойств гетерополимолибдатов элементов триады железа //Тез. докл. VII Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах", 6-9 октября 1998.- Кемерово, 1998.- С. 173.
4. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Болотов В.В., Коломин Е.К., Хитров Д.А. Получение и свойства неорганических пигментов на основе молибдофосфатов железа и кобальта // Тез. докл. научно-технической

конференции "Архитектура и строительство. Наука, образование, технологии, рынок", 30 ноября - 1 декабря 1999.- Томск, 1999.- С. 40.

5. Радишевская Н.И., Хитров Д.А. Методы синтеза и изучение структуры фосфомолибдатов железа и кобальта // Тез. докл. межд. научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс", 21-25 апреля 2000.- Новосибирск, 2000. - С. 78.

6. Радишевская Н.И., Мутас И.Ю. Термическое разложение соосажденных гидроксидов свинца, сурьмы, висмута // Тез. докл. международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс", 21-25 апреля 2000.- Новосибирск, 2000. - С. 80.

7. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Чернов Е.Б., Хитров Д.А., Тайникова Е.Г. Новые функциональные материалы на основе гетерополисоединений Р и Мо // Полифункциональные химические материалы и технологии: Сборник статей / под. ред. Ю.Г. Слижова.- Томск: Изд-во Том. ун-та, 2000.- С. 13-14.

8. Радишевская Н.И., Егорова Л.А. Получение пигментов на основе молибдофосфатов кобальта.// Полифункциональные материалы: Сборник статей. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001.- С. 6-8.

9. Радишевская Н.И., Егорова Л.А. Влияние структуры и состава на термохромные свойства молибдофосфатов элементов триады железа. //Тез. докл. Российской научно-практической конференции, посвященной 90-летию профессора В.В. Серебренникова, 11-13 ноября 2001. - Томск. - 2001.- С. 115.

10. Радишевская Н.И., Егорова Л.А. Особенности физико-химических свойств молибдофосфатов элементов триады железа и получение на их основе термохромных материалов // Тез. докл. семинара СО РАН- УрО РАН «Термодинамика и неорганические материалы», 23-25 октября 2001.- Новосибирск. – 2001.- С. 113.