

## БИТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ Al-АЭРОСИЛОВ

К.Н. Хоменко<sup>1</sup>, Г.И. Жуков<sup>1</sup>, Ю.И. Горников<sup>2</sup>, В.В. Брей<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев-164

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164

*Предложен метод одностадийного битемплатного синтеза мезопористых цеолитсодержащих материалов на основе Al-аэросилов, исследована кинетика их образования и структурно-текстурные свойства. Полученные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и адсорбции азота. Показано, что образование цеолитных структур (до ~25%) не сопровождается разрушением мезофазной структуры и происходит в стенках мезопор.*

*A method has been proposed of the one-stage bitemplate synthesis of mesoporous zeolite containing materials on the basis of Ti-aerosil (Ti-MZ), also the kinetics is studied of their formation and texture features. The materials obtained have been characterized by methods of IR-spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and adsorption of nitrogen. Formation of the zeolite structures (till ~25%) is not accompanied with the destruction of mesophase structure and happens in the mesopores walls.*

### Введение

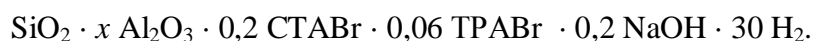
Упорядоченные мезопористые материалы (ОММ – Ordered Mesoporous Material или ММС – Mesoporous Molecular Sieves) с однородномезопористой матрицей (типа МСМ-41, МСМ-48) могли бы успешно работать в каталитических процессах с участием больших молекул, таких как крекинг высокомолекулярных фракций нефти, однако их применение ограничивается недостаточной кислотностью и низкой гидротермальной стабильностью [1]. Применение цеолитов в промышленном катализе ограничивается малым размером микропор (каналов) и вследствие этого медленной внутрикристаллической диффузией.

Возможность создания мезопористых материалов с цеолитоподобным порядком в стенках мезопор (мезопористых цеолитов), которые могли бы объединить преимущества обоих типов материалов, с использованием разных подходов была проверена в работах [2 – 8]. В каждой из этих работ получали материалы с лучшей гидротермальной стабильностью и повышенной кислотностью по сравнению с высокоупорядоченными ММС типа МСМ-41. Однако было показано, что образование цеолитной фазы в упорядоченных мезопористых материалах сопровождается разрушением мезопористой структуры. В работе [8] на примере синтезов микро/мезопористых материалов с использованием в качестве темплата для образования мезопористой структуры PLURONIC P показано, что образование упорядоченных мезопористых материалов с кристаллическими областями цеолитной структуры в стенках мезопор возможно, если стенки мезопор имеют толщину порядка 4 – 8 нм. Цель данной работы – изучение кинетики образования цеолитной фазы

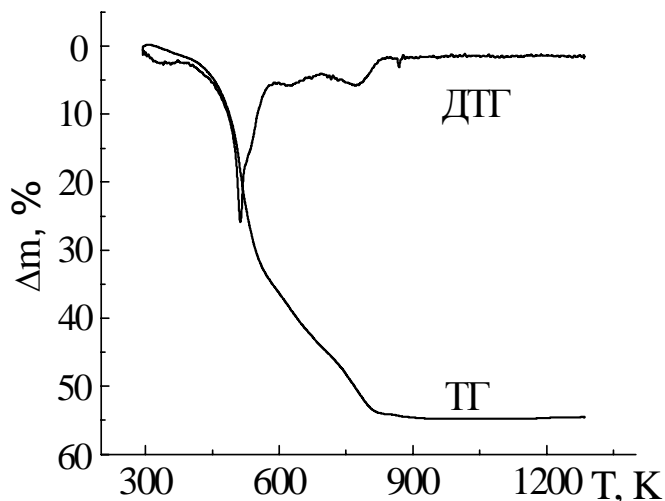
в аморфной алюмосиликатной мезофазе в гидротермальных условиях битемпературного одностадийного синтеза.

### Экспериментальная часть

Образцы пористого Al-содержащего кремнезема (Al-MZ) синтезировались с использованием в качестве источников SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al-аэросилов (Хлорвинил, Калуш, Украина) с массовой долей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0 – 7,3 %. В качестве темплатов применяли бромид цетилтриметиламмония (СТАВr) (99,9%, Aldrich) для образования мезопористой матрицы и бромид тетрапропиламмония (ТРАВr) (> 99 %, Merck) для образования цеолитной структуры. Соотношение компонентов в исходной реакционной смеси соответствовало формуле (в молях):



Рассчитанное количество темплатов ТРАВr и СТАВr последовательно при перемешивании растворялось в водном растворе NaOH. В полученный раствор добавлялся Al-аэросил и смесь состаривалась при комнатной температуре в течение 48 ч. Синтез проводили в статичных условиях при температуре 413 К и времени гидротермальной обработки (ГТО) от 0 до 200 ч. Конечный продукт отфильтровывался, промывался дистиллированной водой, высушивался при 378 К и прокаливался при 853 К в течение 5 ч для удаления темплата. Отжиг темплатов приводит к образованию пористой структуры. Как видно из рис. 1, этот процесс происходит в три стадии. Пик на кривой DTG при 513 К связан с разложением СТАВr. Пики выше 573 К с максимумами при 623 и 773 К связаны с разложением и сгоранием ТРАВr и продуктов распада СТАВr. Отжиг темплатов оканчивается при 833 К.



**Рис. 1.** Дериватограмма образца Al-MZ (Si/Al = 20, ГТО = 24 ч).

Дифрактограммы исследуемых образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu K<sub>α</sub> линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке с геометрией съемки по Брэггу-Брентано. Доступ к малоугловой области осуществлялся с помощью дополнительно установленных коллимирующих щелей перед образцом и счетчиком.

ИК-спектры отражения в области 1200 – 400 см<sup>-1</sup> записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer.

Изотермы адсорбции азота были получены на приборе 2405 N Micromeritics по стандартной процедуре после вакуумной обработки при 623 К. Эти изотермы исполь-

зовали для традиционного анализа. Они включают вычисление удельных поверхностей БЭТ ( $A_{\text{БЭТ}}$ ) в обычно используемой области  $P/P_0 = 0,05 \dots 0,3$  с предположением для посадочной площадки азота в адсорбированном монослое  $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$ . Распределения размеров пор рассчитаны методом ВЖН. Полные объемы порового пространства ( $V_s$ ) получены из адсорбционных значений при относительном давлении  $P/P_0 = 0,95$  в предположении плотности азота в адсорбированной стадии, равной  $34,67 \text{ см}^3/\text{моль}$ , т.е. нормальной плотности жидкого азота при той же температуре. Полученные в этой работе изотермы и стандартная изотерма [9] были использованы для построения сравнительных графиков, из которых по методу [10] были рассчитаны такие текстурные характеристики, как общая удельная поверхность ( $A_\Sigma$ ), удельная поверхность мезопор ( $A_{\text{Ме}}$ ), внешняя поверхность частиц мезофазы ( $A_{\text{ext}}$ ), объем мезопор ( $V_{\text{Ме}}$ ), средний диаметр мезопор ( $d_{\text{Ме}}$ ) и объем микропор ( $V_{\text{mk}}$ ).

### Результаты и их обсуждение

С целью изучения кинетики формирования цеолитной структуры в мезопористой матрице был синтезирован ряд образцов алюмокремнеземов при соотношении  $\text{Si/Al} = 20$  и времени ГТО 9; 23; 31; 72; 96; 119 и 143 ч.

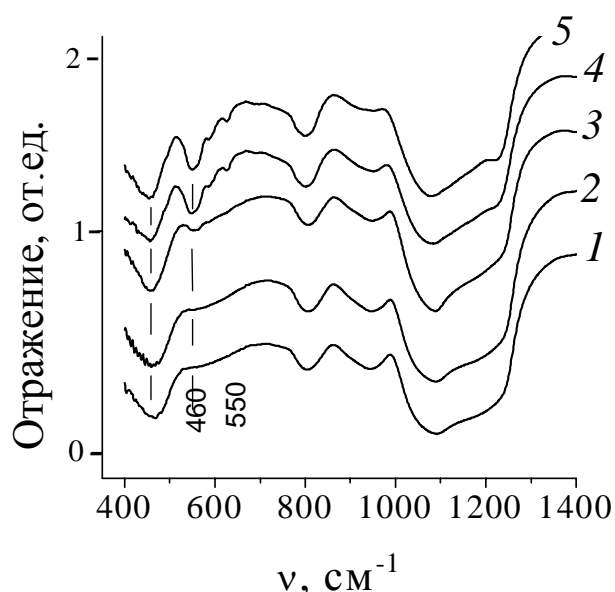
Алюмосиликатные MMS по составу подобны цеолитам, но имеют разупорядоченную (аморфную) структуру стенок. Условия синтеза Al-MMS и цеолитов принципиально отличаются лишь структурообразующими агентами (темплатами). При использовании в качестве темплатов катионов алкилтриметиламмония  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  со значениями  $n \leq 6$  формируется цеолит ZSM-5 с характерной регулярной кристаллической структурой, а при значениях  $n$  от 8 до 16 в тех же условиях вместо кристаллических фаз образуются мезофазы, сохраняющие структуру неорганического каркаса после удаления темплата. И MMS, и цеолиты силикатного состава формируются из растворимых форм  $\text{SiO}_2$  – первичных структурных групп (ПСГ), образующихся при pH 8 – 11. Это преимущественно анионные олигомеры – кольца  $3R$  и  $4R$  из 3 или 4 тетраэдров  $\text{SiO}_2$  ( $R$  – знак кольца) и их сдвоенные формы  $D3R$  и  $D4R$  ( $D$  – знак сдвоенного кольца) с малым содержанием мономеров и димеров [11]. Наиболее эффективное взаимодействие достигается при участии ионогенных ПАВ (темплатов) ( $S^+$ ) и ионных форм неорганического материала ( $\Gamma^-$ ) за счет кулоновских сил, которые возникают между противоположно заряженными ионами  $S^+$  и  $\Gamma^-$ . Именно по механизму  $S^+\Gamma^-$  происходит формирование наиболее широко изученных силикатных MMS, сохраняющих стабильность при температурах до 973 К. Взаимодействие высокомолекулярных темплатов ( $S^+$ ) с кремний-кислородными олигомерами ( $\Gamma^-$ ) приводит к быстрому формированию MMS с частично упорядоченной мезофазной структурой уже при комнатной температуре. Гидротермальная обработка и последующая термообработка способствует полимеризации и повышению упорядоченности в области “дальнего порядка” (ориентации мезопор) при сохранении аморфной структуры стенок [12].

Формированию кристаллической фазы цеолита предшествует относительно долгий индукционный период. За время индукционного периода взаимодействие ПСГ с темплатом приводит к образованию вторичных структурных групп (ВСГ), которые являются элементами структуры синтезируемого цеолита. При концентрации ВСГ выше некоторой критической начинается быстрая кристаллизация.

При битемплатном синтезе исходный гель формируется в присутствии структурообразующих реагентов как для образования мезофазы, так и для цеолита. Материалом для образования цеолита служит уже хорошо сформировавшаяся мезофаза. Структурно-адсорбционные свойства пористого материала в значительной степени определяются параметрами мезофазной структуры, образовавшейся до начала кристаллизации цеолита, и здесь очень важную роль играет толщина стенок. В силикатных MCM-41 толщина

стенок обычно находится в пределах 0,8 – 1,0 нм и соответствует размеру 3 – 4 тетраэдров SiO<sub>2</sub>. Образование цеолитной структуры в таком материале закономерно сопровождается разрушением мезофазной структуры, потому что элементарная ячейка цеолита (~2 нм для структур типа MFI) больше толщины стенок. В случае, если толщина стенок в MMS соизмерима или больше элементарной ячейки цеолита, то на начальном этапе кристаллизации формирование цеолитных нанодоменов происходит без разрушения мезофазной, а после удаления темплата – мезопористой структуры. Как было показано ранее [14], толщина стенок между мезопорами в алюмосиликатных MMS, полученных из алюмоаэросилов ~2 нм.

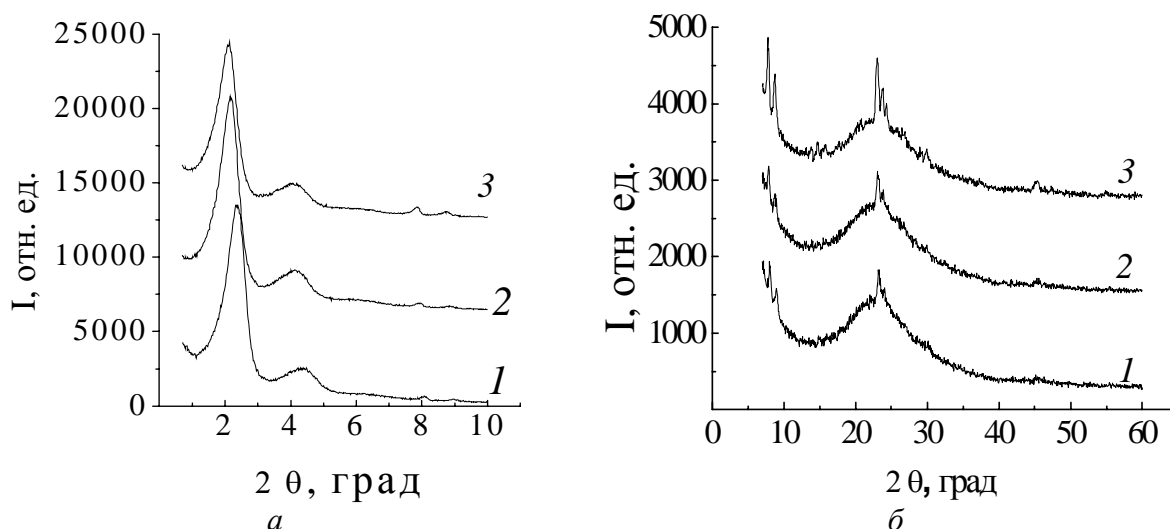
Предварительное тестирование полученных материалов проводили методом ИК-спектроскопии в области 1200 – 400 см<sup>-1</sup>, которая является традиционным методом исследования структуры силикатов [13]. На рис. 2 показаны FTIR спектры отражения мезопористого Al-MMS [14] и синтезированных битемplatным методом за разное время образцов Al-MZ (Si/Al = 20). Критерием образования цеолитной фазы служит наличие двух полос поглощения – в области 440 – 480 см<sup>-1</sup> и 550 см<sup>-1</sup>. Первая полоса относится к внутренним колебаниям алюминий- и кремний-кислородных тетраэдров, она есть и в чистом кремнеземе и отвечает деформационным колебаниям Si–O–Si связи. Полоса поглощения в области 550 см<sup>-1</sup> относится к сдвоенным пятичленным кольцам тетраэдров в структуре цеолитов и отсутствует в аморфных кремнеземах и алюмокремнеземах. Появление полосы поглощения 550 см<sup>-1</sup> после 9 ч гидротермальной обработки и увеличение ее интенсивности с увеличением времени ГТО свидетельствует об относительном увеличении количества кристаллической фазы.



**Рис. 2.** FTIR спектры Al-MMS-1 и образцов Al-MZ (Si/Al=20) с разным временем ГТО: 2 – 9, 3 – 23, 4 – 96, 5 – 143 (ч).

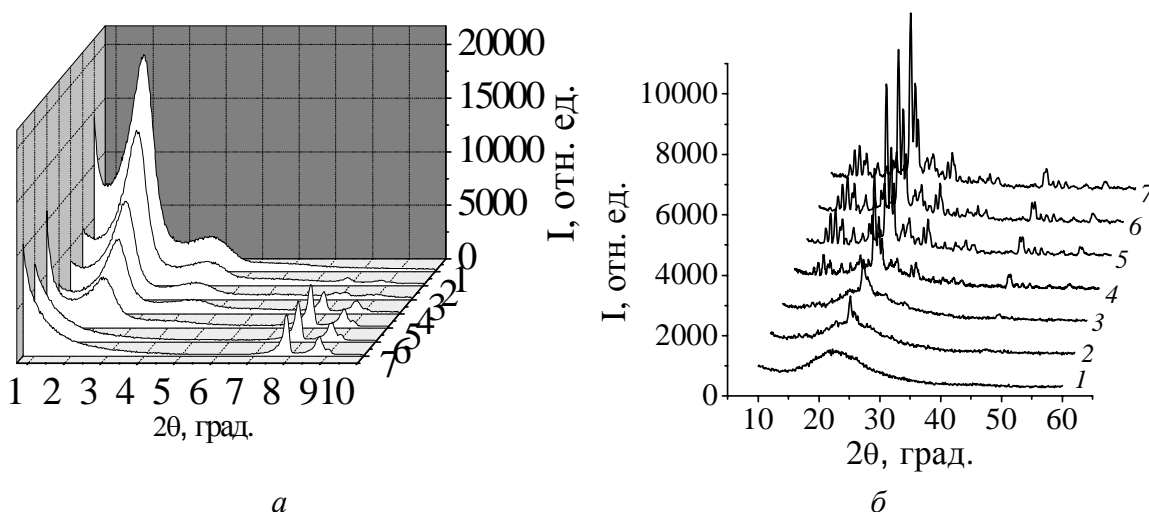
Данные ИК-спектроскопии подтверждаются результатами рентгенографических исследований. На рис. 3 показаны дифрактограммы отожженных образцов Al-MZ (время ГТО 24 ч) с разным содержанием алюминия. Три максимума в области малых углов (рис. 3, а) свидетельствуют об упорядоченном расположении мезопор с несовершенной гексагональной упаковкой. Структурные параметры исследованных образцов приведены в табл. 1. Увеличение содержания алюминия сопровождается незначительным увеличением степени кристалличности (*K*, %) и межплоскостных расстояний (*d*, Å). Дифрактограммы в области больших углов, показанные на рис. 3, б, свидетельствуют о наличии

цеолитной структуры типа MFI. Образование цеолита в этих условиях не сопровождается разрушением мезопористой структуры.



**Рис. 3.** Дифрактограммы порошкообразных образцов Al-MZ с разным содержанием Алюминия: 1 – 3 %; 2 – 4 %; 3 – 7,25 %. *a* – малые углы, *б* – большие углы.

На рис. 4 представлены дифрактограммы высушенных и отожженных образцов пористого алюминийсодержащего кремнезема в зависимости от времени предварительной ГТО. Увеличение времени ГТО сопровождается снижением интенсивности малоугловых максимумов и уменьшением межплоскостных расстояний, как это показано на рис. 4, *a* и в табл. 1. Периодичность мезопористой структуры нарушается при времени ГТО больше 100 ч. Одновременно алюмокремнеземная матрица переходит из аморфного состояния в частично кристаллическое, как это показано на рис. 4, *б* и в табл. 1. Степень кристаллическости рассчитывалась по отношению площади рентгенограммы под пиками, относящимися к кристаллической фазе к общей площади. Она достигает величины 67 – 69 % и после 96 ч ГТО практически не меняется.



**Рис. 4.** Дифрактограммы порошкообразных образцов Al-MZ с разным временем ГТО (ч): 1 – 9, 2 – 23, 3 – 31, 4 – 72, 5 – 96, 6 – 119, 7 – 143.

Для расчета текстурных параметров из изотерм адсорбции и рентгенографических данных использовался сравнительный метод [10], который является модификацией *t*-метода и  $\alpha_S$ -метода [15]. Параметры элементарной решетки идеальной гексаго-

нальной упаковки цилиндров ( $\alpha_0$ ) представляли в виде суммы диаметра мезопоры ( $d_M$ ) и толщины стенки мезофазы ( $h_W$ ):  $\alpha_0 = d_{Me} + h_W$ . Средний диаметр мезопор рассчитывали по формуле:  $d_{Me} = 4V_{Me}/A_{Me}$ .

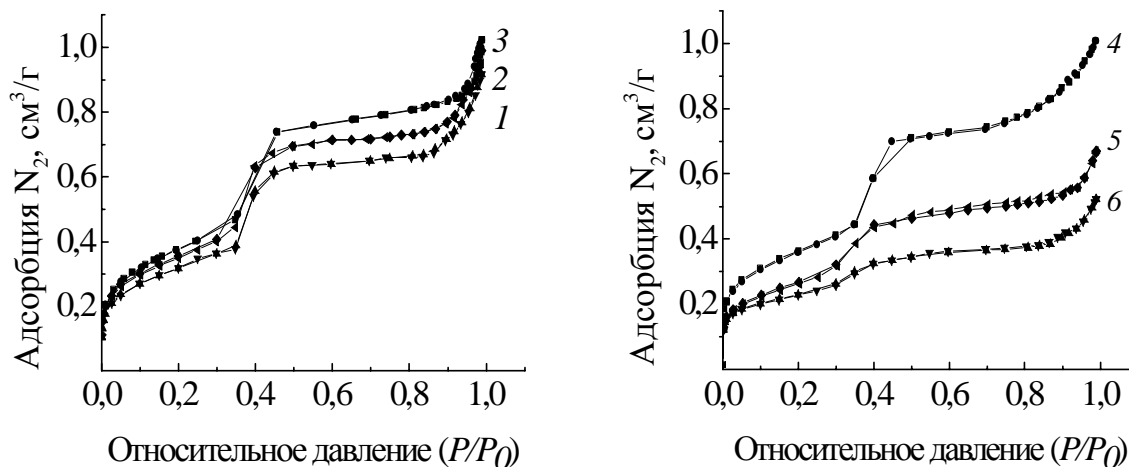
**Таблица 1.** Структурные параметры образцов Al-MZ с разным содержанием алюминия

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	2 $\theta$ , град	d, А	K, %
3	2,38	37,12	27
	4,34	20,36	
	6,26	14,12	
4	2,18	40,52	25
	4,16	21,25	
	6,18	14,30	
7,25	2,12	41,67	29
	4,12	21,45	
	6,12	14,44	

**Таблица 2.** Структурные параметры образцов Al-MZ с разным временем ГТО

Время, ч.	2 $\theta$ , град	d, А	K, %
9	2,03	43,52	
	3,98	22,20	
	6,18	14,30	
23	2,2	40,16	26
	4,18	21,14	
	6,25	14,14	
31	2,22	39,79	33
	4,18	21,14	
	6,3	14,03	
72	2,3	38,41	58
	4,4	20,08	
96	2,3	38,41	68
	4,34	20,36	
119	-		69
143	-		67

На рис. 5 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для синтезированных битемпературным методом прокаленных образцов Al-MZ после 9, 23, 31, 72 и 96 ч гидротермальной обработки и для сравнения синтезированного монотемпературным методом мезопористого образца Al-MMS, а на рис. 6 распределение пор по размерам, рассчитанное методом ВЛН из десорбционных ветвей изотерм азота для образцов Al-MZ(96) и мезопористого Al-MMS. На рис. 7 показаны построенные на основе изотерм адсорбции сравнительные графики для образцов Al-MZ(9) и Al-MZ(96), которые дают возможность рассчитать объемы микропор и мезопор [10].



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции-десорбции азота на Al-MMS-3 и образцах Al-MZ с разным временем ГТО: 1 – 9, 2 – 23, 4 – 31, 5 – 72, 6 – 96 (ч).

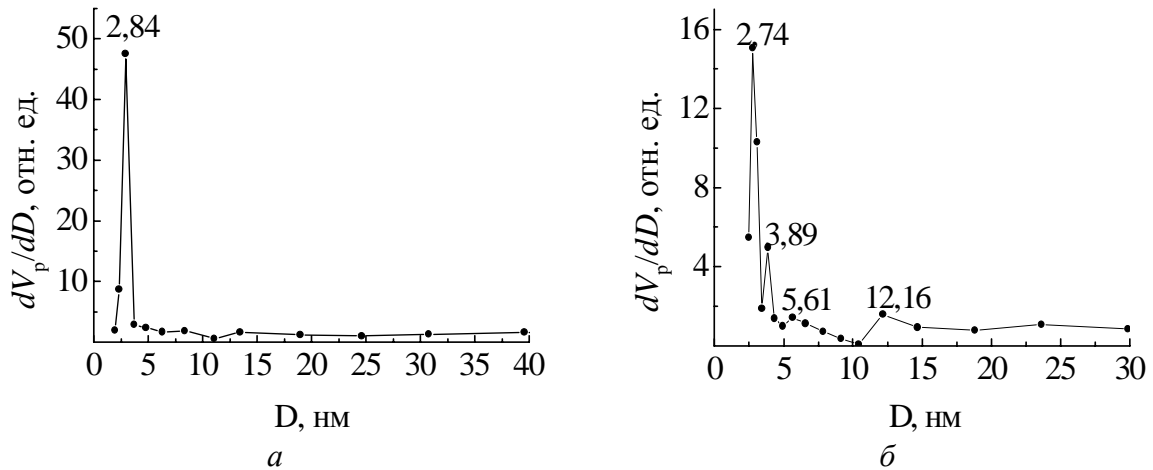


Рис. 6. Распределение пор по методу ВЈН для образцов Al-MMS (а) и Al-MZ(96) (б).

В табл. 3 приведены результаты традиционного анализа адсорбционных данных методами БЭТ и ВЈН:  $A_{БЭТ}$ ,  $V_S$ ,  $d_{cp}$ ,  $d_{ВЈН}$ . В табл. 4 приведены текстурные параметры образцов, рассчитанные сравнительным методом с использованием стандартной изотермы адсорбции азота [9] и, полученные из рентгеноструктурных данных, значения  $\alpha_0$  и толщины стенки между мезопорами ( $h_w$ ).

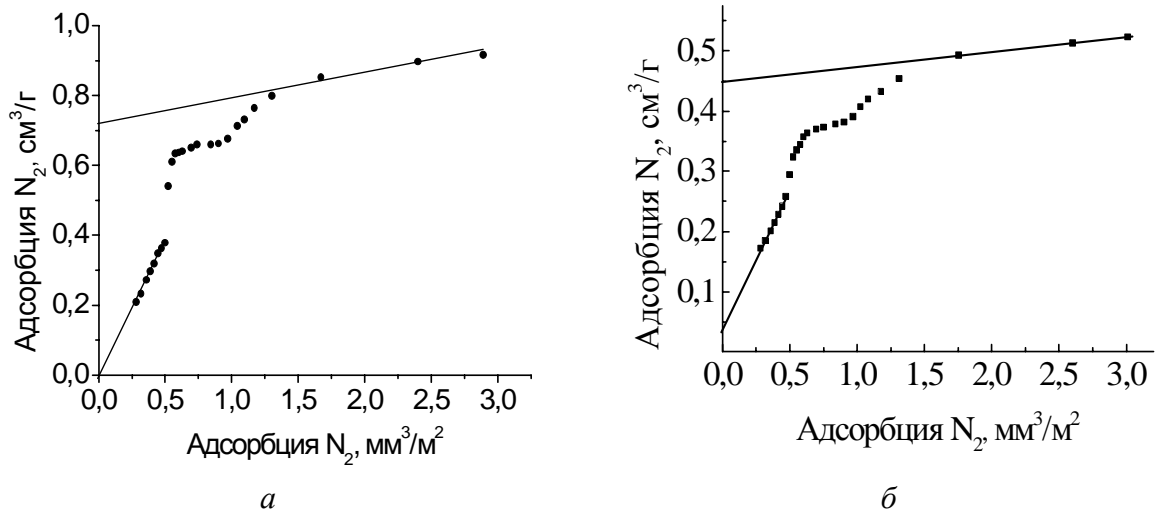


Рис. 7. Сравнительные графики для экспериментальных изотерм: а – Al-MZ(9), б – Al-MZ(96)

Таблица 3. Результаты традиционного анализа экспериментальных данных

Образец (ГТО, ч)	$A_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_S$ , см <sup>3</sup> /Г	$d_{ef}$ , нм	$d_{ВЈН}$ , нм	$d_{100}$ , Å.
Al-MMS(24)	887	1,023	4,616	2,92	43,78
Al-MZ(9)	843	0,897	4,83	3,04	43,52
Al-MZ(23)	841	0,99	4,71	3,05	40,16
Al-MZ(31)	861	1.008	4,68	3,05	39,79
Al-MZ(72)	648	0,670	4,14	2,76	38,41
Al-MZ(96)	531	0,523	3,94	2,74	38,41

Из табл. 4 следует, что по численным значениям текстурных параметров и по характеру их зависимости от времени гидротермальной обработки изученные образцы Al-MZ можно разделить на три группы. К первой относится образец Al-MZ(9), для кото-

рого наблюдаются относительно высокие значения  $V_{Me}$  и  $d_{Me}$  мезопор и  $h_w$ . Время ГТО – 9 ч – очевидно недостаточно для упорядочения спонтанно образованной (первичной) мезофазы за время старения исходного геля. Дефектность стенки (ее толщина) обусловлена незавершенной конденсацией SiOH-групп между соседними кремний-кислородными тетраэдрами, которая требует их соответствующей взаимной ориентации. Увеличение времени ГТО должно способствовать оптимальной взаимной ориентации кремний-кислородных тетраэдров и увеличению степени поликонденсации соседних SiOH-групп. Следствием таких относительно медленных преобразований является уменьшение толщины стенок между мезопорами.

**Таблица 4.** Анализ текстурных характеристик образцов Al-MMS и Al-MZ с использованием сравнительных графиков

Образец (ГТО, ч)	$A_{\Sigma}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{ext}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{Me}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{Me}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{Mk}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{Me}$ , нм	$\alpha_0$ , Å	$h_w$ , Å
Al-MZ(9)	910	86	824	0,716	0	3,476	50,25	15,49
Al-MZ(23)	897	100	797	0,649	0	3,257	46,37	13,8
Al-MZ(31)	870	101	769	0,616	0	3,203	45,95	13,92
Al-MZ(72)	604	109	497	0,429	0,007	-	44,35	9,85
Al-MZ(96)	456	73	383	0,448	0,037	-	44,35	-

Ко второй группе относятся образцы Al-MZ(23) и Al-MZ(31), сохраняющие высокоорганизованную мезопористую структуру, имеющие признаки образования цеолитных доменов по рентгенографическим характеристикам, но согласно адсорбционным данным в них отсутствуют микропоры.

К третьей группе относятся образцы Al-MZ(72) и Al-MZ(96), для которых характерно появление микропор. Это свидетельствует, с учетом рентгеноструктурных данных, об образовании отдельной высокоорганизованной цеолитной фазы типа MFI.

При переходе от второй группы к третьей и увеличении времени ГТО уменьшается общая удельная поверхность, поверхность и объем мезопор. Этот процесс проходит не монотонно, а сопровождается скачкообразным изменением этих параметров при образовании отдельной цеолитной фазы типа MFI (табл. 4). Аналогичная картина наблюдается и при анализе адсорбционных данных традиционным методом (табл. 3). Эти результаты показывают, что одновременно с формированием цеолитной микропористой структуры проходит процесс разрушения стенок мезопор и образование пор большего размера, чем и объясняется увеличение среднего диаметра пор.

Изучение процесса формирования пористой структуры алюмокремнезема, получаемого в условиях битемплатного синтеза позволило установить, что на начальном этапе преобразования аморфной алюмокремнеземной матрицы в цеолитную наличие характерных рефлексов в области больших и малых углов указывает на образование в мезопористой структуре кристаллических блоков, с размерами слишком маленькими для четкого разделения рентгеновских максимумов. Сравнение дифрактограмм Al-MZ и цеолита ZSM-5 приводит к выводу, что эти кристаллические области имеют MFI-структуру, подтвержденную ИК-спектроскопическими исследованиями. Дифрактограммы в области малых углов синтезированных при одинаковых условиях образцов Al-MMS и Al-MZ свидетельствуют об образовании цеолитных структур (до ~25 %) которое не сопровождается разрушением мезофазной структуры и происходит в стенках мезопор. Увеличение времени ГТО сопровождается формированием высококристаллической цеолитной структуры в алюмокремнеземной матрице, ростом микропористости и разрушением мезопористой структуры. Процесс образования цеолитной матрицы практически



оканчивается за 90 ч при степени кристалличности ~70 %, а полное разрушение мезопористой структуры в этих условиях происходит за ~100 ч ГТО.

### Литература

1. Taguchi A., Schith, F. Ordered mesoporous materials in catalysis // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – V. 77. – P. 1 – 45.
2. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites / L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li // *Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 2. – P. 2817 – 2823.
3. Karlsson A., Stocker M., Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V. 27, № 2. – P. 181 – 186.
4. On D.T., Kaliaguine S. Large Pore Mesoporous Materials with Semi-Crystalline Zeolitic Frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, № 3. – P. 3248 – 3251.
5. Direct Observation of Nanorange Ordered Microporosity within Mesoporous Molecular Sieves / J. Liu, X. Zhang, Y. Han, F.S. Xiao // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, № 3. – P. 2536 – 2542.
6. AlITQ-6 and TiITQ-6: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity / A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Vornes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39, № 2. – P. 1499 – 1501.
7. Kaliaguine S., On D.T. Mesoporous zeolitic material with microporous crystalline mesopore walls / US Patent № 6 669 924, 2003.
8. Mesoporous silica with short-range MFI structure / S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, F.C. Huang, H.-M. Kao // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. – V. 60. – P. 213 – 224.
9. Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu. Study of the effect of surface chemistry and adsorbent texture on adsorption isotherms by comparative method // *Pure Appl. Chem.* – 1989. – V. 61. № 11. – P. 1913 – 1920.
10. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin Z.Yu. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V. 28, № 1. – P. 57 – 72.
11. Pelster S.A., Schrader W., Schuth F. Monitoring Temporal Evolution of Silicate Species during Hydrolysis and Condensation of Silicates Using Mass Spectrometry // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 4310 – 4317.
12. Особенности формирования и гидротермальная стабильность ориентированных мезопористых материалов (ОММ) – нового класса адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов, Л.А. Соловьев, С.Д. Кирик // X Межд. конф. Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии. – М., 2006. – С. 60 – 68.
13. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. – 188 с.
14. Synthesis and characterization of mesoporous materials prepared on the basis of Al-aerosil / K.M. Khomenko, E.I. Oranskaya, G.I. Zhukov, R. Leboda, V.V. Brei // IX Ukrainian-Polish Symp. Sandomierz-Golejow, Poland, 2005 Sept. 5-9
15. Gregg, S.J., Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. – L.: Acad. Press, 1982. – 226 p.