
ФИЗИКА

PHYSICS

УДК 544

ББК 24.5

А 91

Астапова Е.С.

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры физического материаловедения и лазерных технологий, ректор Амурского государственного университета, тел. (4162) 39-45-01, (4162) 39-45-10, e-mail: yastapova@mail.ru

Павлов С.С.

Аспирант кафедры физического материаловедения и лазерных технологий Амурского государственного университета, тел. 89638025231, e-mail: pavlovsergeys@gmail.com

Астапов И.А.

Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник учреждения Российской академии наук «Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН», e-mail: vanchop@mail.ru

Определение структурных характеристик и удельной проводимости Na-ВК-цеолита, содержащего нанопорошки Mo, W, Ni (Рецензирована)

Аннотация

Проведено исследование структуры и свойств синтетического цеолита, модифицированного электровзрывными нанопорошками переходных металлов. Определен структурный тип цеолита, параметры элементарной ячейки, рассчитаны удельная поверхность и объем пор. Выявлены особенности термических свойств модифицированных образцов. По экспериментальным данным сопротивления определены зависимость удельной проводимости от температуры, энергия активации.

Ключевые слова: синтетический цеолит, нанопорошок, никель, вольфрам, молибден, структура, электропроводность.

Astapova E.S.

Doctor of Physics and Mathematics, Professor of Department of Physical Material Science and Laser Technology, Rector of Amur State University, ph. (4162) 39-45-01, (4162) 39-45-10, e-mail: yastapova@mail.ru

Pavlov S.S.

Post-graduate student of Department of Physical Material Science and Laser Technology, Amur State University, ph. 89638025231, e-mail: pavlovsergeys@gmail.com

Astapov I.A.

Candidate of Physics and Mathematics, Scientist, Institute of Material Science, KhSC FEB RAS, e-mail: vanchop@mail.ru

Determination of structure characteristics and conductivity of Na-MS-zeolite with Mo, W and Ni nanopowders

Abstract

This work discusses structure and properties of synthetic zeolite modified with electroexplosion nanopowders of transition metals. The authors determine the structural type of zeolite and the unit cell parameters, as well as calculate specific surface and the pore volume. The thermal properties of modified samples are shown. Dependence of specific conductivity upon temperature, as well as activation energy are determined by using experimental data of resistance.

Keywords: synthetic zeolite, nanopowder, nickel, tungsten, molybdenum, structure, conductivity.

Введение

Цеолиты широко известны своими уникальными свойствами. Применение модифицированных цеолитов *X* и *Y* как основы катализаторов крекинга нефтяных фракций приводит к повышению эффективности процесса не менее чем на 30% [1-2]. Считается, что катализаторы на основе цеолитов являются наиболее прогрессивными, так как в природе последних заложены большие возможности, позволяющие целенаправленно изменять их физико-химические и каталитические свойства [3].

Весьма эффективным способом улучшения свойств цеолитных катализаторов является их модификация переходными металлами, в том числе наноразмерными. В литературе появились первые работы по использованию в качестве модифицирующего агента электровзрывных металлических нанопорошков (НП) Ni, W, Mo и др. [4-5]. В большинстве проведенных исследований было установлено, что модификация приводит к повышению активности и стабильности катализатора, увеличению выхода конечного продукта.

Однако следует отметить, что изучению связи «состав-структура-свойства» модифицированных цеолитов в настоящее время уделяется неоправданно мало внимания. Так, например, остается спорным вопрос о типе основных носителей, ответственных за ионную проводимость в гидратированных кристаллах: в работе [6] эта роль отводится протонам и гидроксогруппам, образующимся при диссоциации воды, а авторы [7] сводят влияние воды к изменению подвижности катионов, расположенных в каналах цеолитов. Также дискуссионным является утверждение о том, где, в зависимости от способа модификации, локализуются введенные металлы: встраиваются в каркас, располагаются на внешней поверхности или внутри пористой структуры [4].

Цель нашей работы: определение структурных и морфологических характеристик модифицированного электровзрывными нанопорошками синтетического цеолита, изучение его термических и электрических свойств.

Эксперимент и образцы

Образцы синтетического высококремнеземного цеолита (ВКЦ) в Na-форме получены гидротермальной кристаллизацией щелочного алюмокремнегеля состава $18,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,4\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 2450\text{H}_2\text{O}$ по методике [8], в качестве структурообразующей добавки использован гексаметилендиамин (*R*). Для модификации цеолита были выбраны НП переходных металлов молибдена, вольфрама и никеля, полученные методом электрического взрыва проволоки в среде аргона. Образцы и нанопорошки в концентрации от 1 до 10 масс. % смешивали в шаровой вибрационной мельнице КМ-1 в течение 2 часов на воздухе.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре «ДРОН-6» (CuK_α-излучение). ИК-спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре «Spectrum One» (диапазон 400–4000 см⁻¹). Удельную поверхность и удельный объем пор вычисляли аналитически по тепловой десорбции азота на приборе «Сорботметр-М». Морфология кристаллов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа «JSM-6490 LV» в режиме вторичных электронов. Термические свойства исследовали, используя дериватограф «Netzsch STA 449 C Jupiter».

Электрические свойства определяли по стандартной методике [9] с помощью термометра «Е6-13А». Для измерения объемного сопротивления методом сухого пресования из образцов были приготовлены таблетки (давление прессы $2,5 \cdot 10^9$ Па, диаметр пресс-формы 12 мм), на поверхность которых для лучшего электрического контакта наносили графит. Эксперимент проводили в диапазоне температур от комнатной до 550°C с шагом 10°C при помощи хромельалюмелевой термопары.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены результаты рентгеноструктурных исследований.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности поликристаллов ВКЦ

Экспериментальные данные								Литературные данные**	
ВКЦ		10% Ni-ВКЦ*		10% Мо-ВКЦ		10% W-ВКЦ			
<i>d, E</i>	<i>I_{отн}, %</i>	<i>d, E</i>	<i>I_{отн}, %</i>	<i>d, E</i>	<i>I_{отн}, %</i>	<i>d, E</i>	<i>I_{отн}, %</i>		
11,11	79,0	11,07	76,3	11,10	73,0	11,05	75,2	ZSM-5 [10]	
10,02	36,2	9,93	56,8	10,00	76,5	9,96	52,7		
6,369	12,0	6,343	16,3	6,368	16,3	6,345	9,9		
6,007	17,6	5,963	22,2	5,985	25,1	5,983	19,4		
5,570	10,5	5,553	19,5	5,557	24,2	5,556	14,2		
4,367	10,0	4,358	12,3	4,364	6,6	4,356	7,9		
4,267	11,9	4,247	14,9	4,258	16,7	4,251	13,0		
3,852	100,0	3,847	100,0	3,843	100,0	3,845	100,0		
3,725	46,1	3,728	38,7	3,731	38,2	3,717	56,9		
3,651	37,1	3,641	22,9	3,643	37,8	3,640	30,7		
3,345	14,5	3,342	18,1	3,342	34,9				кварц
3,052	9,3	3,042	13,0	3,052	13,0	3,046	14,9		ZSM-5 [10]
2,984	13,0	2,981	12,9	2,984	15,6	2,978	14,9		
						2,522	32,1	W	
				2,277	2,6			MoO ₃	
						2,259	84,1	W	
						2,238	65,3	W	
				2,224	71,7			Mo	
						2,062	73,6	W	
		2,033	64,2					Ni	
		1,760	25,0						
						1,673	2,1	WO ₃	
				1,670	3,1			MoO ₃	
				1,572	23,3			Mo	
						1,458	4,7	W	
						1,402	18,3	W	
				1,383	2,4			MoO ₃	
						1,347	19,0	W	
						1,292	21,0	W	
				1,284	44,0			Mo	
						1,263	11,5	W	
		1,246	9,7					Ni	
						1,129	9,0	W	
				1,114	3,5			Mo	
						1,102	13,0	W	
		1,062	9,8					Ni	

Примечание: * – Здесь и далее: 10% Ni-ВКЦ – образец цеолита, модифицированный НП никеля в концентрации 10 масс. % и т.д.;

** – JCPDS: № 46-1045 (кварц), № 4-850 (Ni), № 47-1319 (б-W), № 4-806 (в-W), № 43-1035 (WO₃), № 4-809 (Mo) и № 5-508 (MoO₃).

Установлено, что структура как исходного, так и модифицированных образцов соответствует структуре цеолита типа ZSM-5. Кристаллы синтезированного ВКЦ принадлежат к ромбической сингонии, параметры a , b , c элементарной ячейки составляют 20,09 Å, 19,88 Å, 13,39 Å соответственно, что согласуется с литературными данными [10]. Определено наличие в модифицированных образцах оксидных фаз MoO_3 и WO_3 . Можно предположить, что частицы металлов покрыты оксидной нанометровой пленкой, что характерно для наночастиц, полученных электровзрывным способом по данным авторов работы [11]. Отсутствие, по данным рентгеновского анализа, фазы оксида никеля в спектре 10% Ni-ВКЦ может объясняться рентгеноаморфностью либо незначительным количеством оксида никеля.

Инфракрасные спектры исходного и модифицированных НП в концентрации 10 масс. % образцов представлены на рисунке 1. Спектры образцов, модифицированных НП в меньшей концентрации, аналогичны спектру исходного ВКЦ. Из полученных данных следует, что все образцы имеют набор полос поглощения, характерный для цеолитов семейства пентасил.

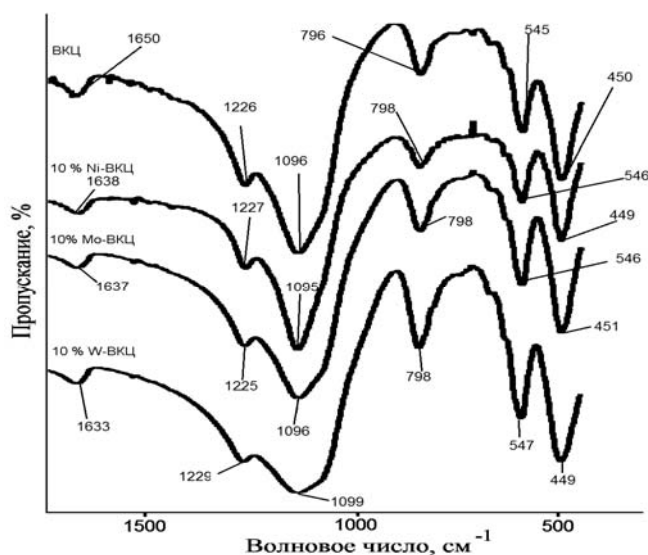


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов

К этим полосам относятся: сильная полоса $1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ с двумя максимумами ($1225\text{--}1229\text{ см}^{-1}$ и $1095\text{--}1099\text{ см}^{-1}$), обусловленная валентными колебаниями алюминий- и кремнийкислородных тетраэдров $[\text{TO}_4]$; полоса $449\text{--}451\text{ см}^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям T-O_4 ; полоса с ярко выраженным максимумом при $545\text{--}547\text{ см}^{-1}$, соответствующая спектрам цеолитов, в каркас структуры которых входят сдвоенные 4-, 5- и 6-членные кольца [12]; четко выраженная полоса $796\text{--}798\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями $[\text{TO}_4]\text{--}[\text{TO}_4]$, и др.

В дальней области спектра ($4000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) зарегистрированы полосы, обусловленные валентными и деформационными колебаниями каркасных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, OH-групп (на рисунке не представлены).

По отношению интенсивностей полос поглощения при 550 см^{-1} и 450 см^{-1} определена степень кристалличности, составившая от 74% (10% W-ВКЦ) до 90% (ВКЦ). Отсутствие поглощения электромагнитного излучения в области 960 см^{-1} указывает на то, что образцы не содержат примеси аморфной фазы.

Значения удельной поверхности и объема пор указаны в таблице 2. Определено, что исследованные кристаллы синтезированного цеолита характеризуются наличием двух типов пор: микро- и мезопор, что согласуется с данными Olson et al. [13].

Таблица 2

Удельная поверхность и объем пор образцов

Образец	Мезопоры		Микропоры	
	$S_{\text{мезопор}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$V_{\text{мезопор}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$S_{\text{микропор}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{см}^3/\text{Г}$
1% Ni-ВКЦ	89	0,030	197	0,081
10% Ni-ВКЦ	162	0,061	133	0,056
1% Mo-ВКЦ	221	0,081	101	0,046
5% Mo-ВКЦ	160	0,066	107	0,047
ВКЦ	167	0,068	96	0,041

Модификация ВКЦ НП металлов способствовала увеличению удельной поверхности и объема микропор, при этом максимальное увеличение наблюдалось в образце 1% Ni-ВКЦ и по сравнению с немодифицированным составило ~100% для обоих показателей.

Уменьшение объема мезопор в большинстве образцов вследствие модификации может быть вызвано их частичной блокировкой наночастицами, располагающимися на поверхности поликристаллов, что подтверждается исследованием морфологии кристаллов (рис. 2б).

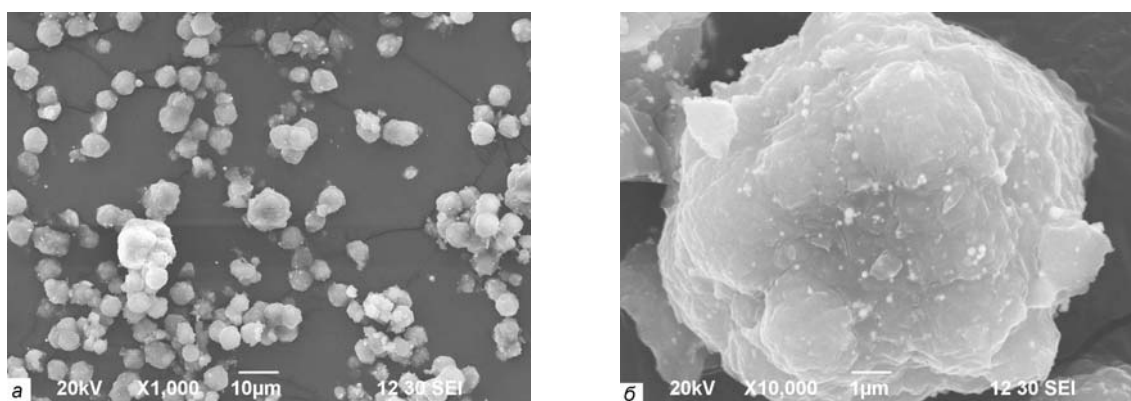


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образца 10% W-ВКЦ

Как следует из данных электронной микроскопии (рис. 2), большинство образцов довольно однородны по своему составу и представляют собой поликристаллические сфероиды от 2,4 до 7,5 мкм в диаметре, состоящие из сросшихся монокристаллов в виде призм с углами между гранями, близкими к 90°, и величиной сторон основания ~0.7 мкм. Кроме того, встречаются поликристаллы неправильной формы. На рисунке 2б видно, что наночастицы металла располагаются на поверхности поликристаллов. По всей видимости, в результате модификации преобладающая часть электровзрывных наночастиц (имеющих заряженную поверхность по данным Ильина и др. [11]) не встраивается в структуру кристалла, а притягивается к поверхности цеолита и удерживается силами Ван-дер-Ваальса. Проникновение модификатора внутрь каналов цеолита маловероятно, поскольку размеры наночастиц (для электровзрывных НП от нескольких нанометров до 200 нм) существенно превышают диаметр пор ZSM-5 (6 Э).

В результате исследования термических свойств было установлено, что нагревание модифицированных образцов, помимо поглощения тепла при удалении воды, также сопровождается выделением тепла вследствие окисления металлических наночастиц в диапазоне от 222°C до 830°C (рис. 3). Так, для образца 10% W-ВКЦ окисление начинается при 240°C и происходит в два этапа с изменением цвета вначале на серо-

зеленый, а затем на лимонно-желтый, прирост массы составляет 1,29%. По данным термогравиметрии содержание воды в кристаллах составляет от 5 (10% W-ВКЦ) до 6 масс. % (немодиф. ВКЦ).

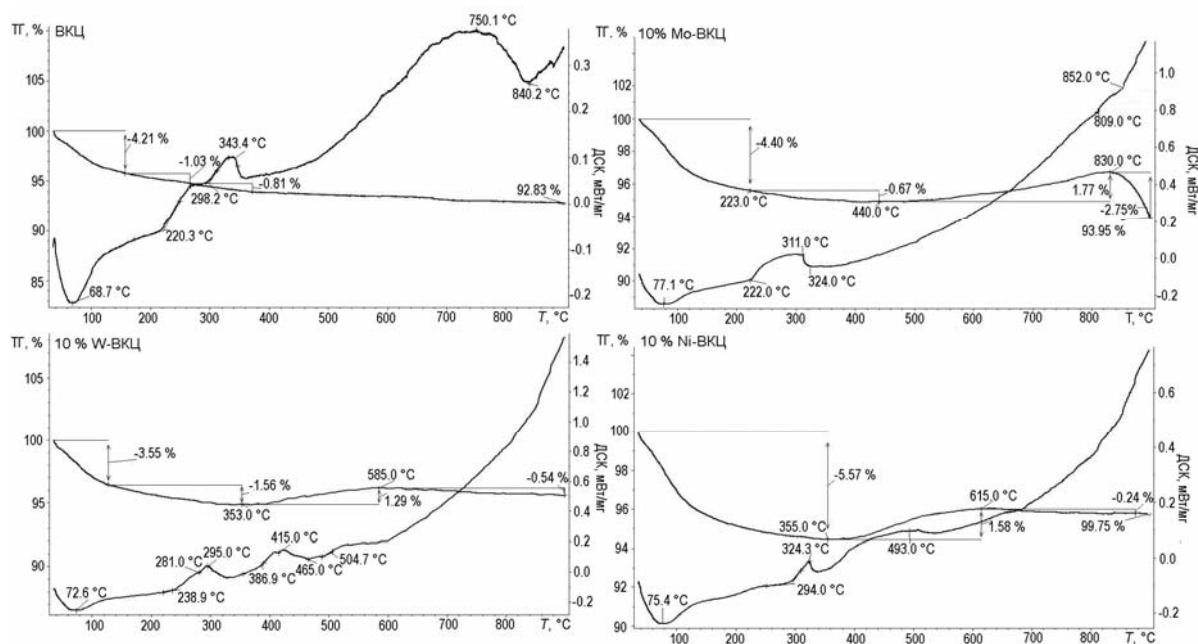


Рис. 3. Термограммы образцов (калориметрические и термогравиметрические кривые)

Графики зависимости удельной проводимости от температуры изображены на рисунках 4 и 5. Для образцов, модифицированных НП в меньшей концентрации, зависимости подобны. Удельная проводимость с повышением температуры увеличивается, при этом наименьшей удельной проводимостью обладает исходный образец (рис. 4).

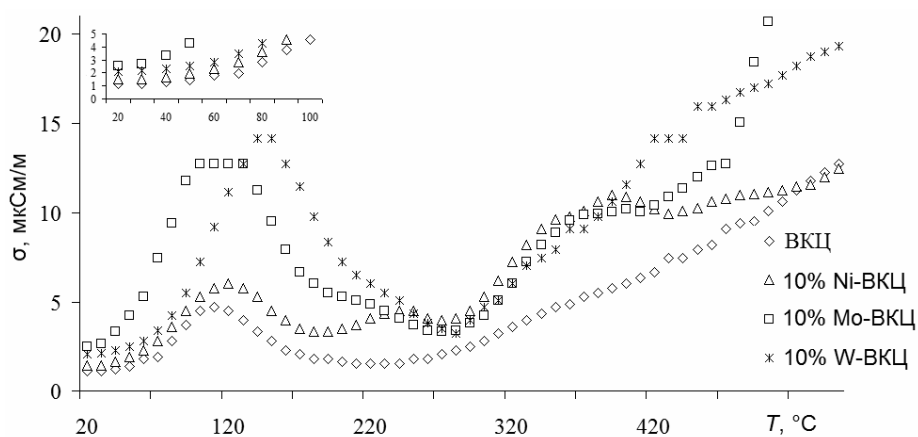


Рис. 4. Зависимость удельной проводимости образцов цеолита от температуры при нагревании (прямой ход). На вставке показан фрагмент зависимости в низкотемпературной области

Наибольшее изменение σ наблюдается для образца 10% W-ВКЦ: удельная проводимость достигает значений в два раза больших по сравнению с ВКЦ. Повышенные значения σ модифицированных образцов на прямом ходе вызваны, вероятно, наличием на поверхности цеолита, являющегося диэлектриком, частиц проводника (металлического НП), покрытых нанометровым полупроводниковым оксидным слоем. Посколь-

ку, как следует из представленных данных термического анализа, в области 222–600°C происходит окисление основной массы наночастиц, на обратном ходе удельная проводимость модифицированных образцов уже не имеет столь существенных отличий от удельной проводимости исходного ВКЦ (рис. 5).

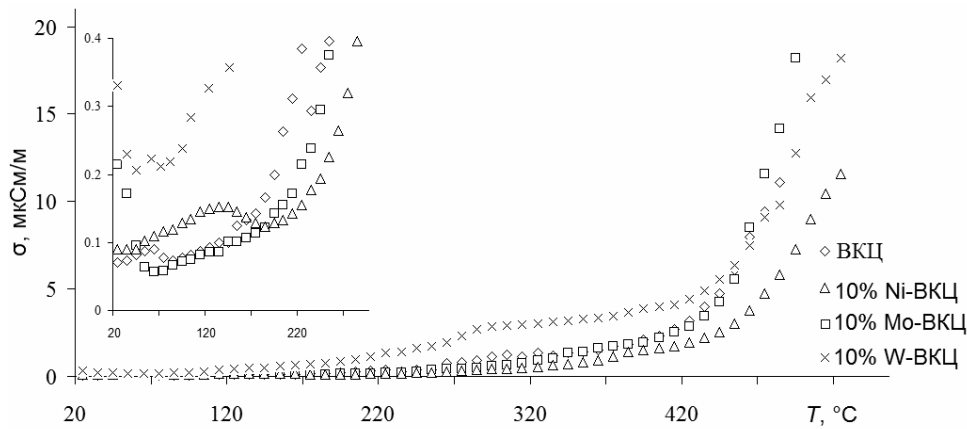


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости образцов цеолита от температуры при охлаждении (обратный ход). На вставке показан фрагмент зависимости в низкотемпературной области

Пики с максимумами от 110°C (ВКЦ) до 145°C (10% W-ВКЦ, рис. 4) обусловлены гидратированностью образцов. При охлаждении экстремумы в этом температурном диапазоне не зафиксированы, поскольку цеолит почти не содержит воды. При температурах <220°C значения у дегидратированных образцов на порядок меньше соответствующих значений для гидратированных.

Полученные результаты объясняются, вероятно, следующим. Известно, что электропроводность цеолитов обусловлена двумя механизмами: высокотемпературным (>350°C), зависящим от подвижности катионов, и низкотемпературным, вызванным перемещением катионов в больших полостях [10]. Предполагая, что ионная проводимость может быть описана экспоненциальным законом вида (1), по тангенсу угла наклона линеаризованных зависимостей $\ln(\sigma)$ от T^{-1} нами была рассчитана энергия активации для дегидратированных образцов по формуле (2):

$$\sigma = A e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (1)$$

где E – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура, A – коэффициент, зависящий от концентрации и подвижности носителей [14];

$$E = -\frac{k}{1.6 \cdot 10^{-19}} \cdot \text{tg} \alpha = -0.86 \cdot 10^{-4} \cdot \text{tg} \alpha, \quad [E] = [\text{эВ}], \quad (2)$$

где $\text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона регрессирующей прямой.

Согласно таблице 3, можно выделить два температурных диапазона (20–350°C и 350–550°C), для которых энергия активации различна. При нагревании выше 350°C наблюдается увеличение активационной энергии, указывающее на то, что в проводимости участвуют два типа носителей заряда: в низкотемпературной области основная роль принадлежит примесям и дефектам, в высокотемпературной области – собственным носителям (обменным катионам). Это обстоятельство объясняет уменьшение энергии активации модифицированных образцов в низкотемпературной области (на 33%) и их большую удельную проводимость.

Энергия активации дегидратированных образцов

Образец	Высокотемпературный диапазон, E , эВ ($>350^{\circ}\text{C}$)	Низкотемпературный диапазон, E , эВ ($<350^{\circ}\text{C}$)
10% Ni-ВКЦ	0,68	0,15
10% Мо-ВКЦ	0,85	0,16
10% W-ВКЦ	0,42	0,16
ВКЦ	0,56	0,24

Более высокие значения γ исходных гидратированных кристаллов (по сравнению с дегидратированными) объясняются диссоциацией содержащейся в них воды, что приводит к образованию протонов и гидроксогрупп, увеличению подвижности обменных катионов, поддерживающих электронейтральность, и, как следствие, увеличению удельной проводимости.

В то же время, происходит ослабление притяжения катион-решетка, вызванного взаимодействием дипольных молекул воды с катионами, следовательно, энергия активации уменьшается [15]. Начиная с некоторой температуры ($110\text{--}150^{\circ}\text{C}$), наблюдается уменьшение γ (рис. 4) из-за дегидратации цеолита, происходит усиление связи между каркасом и катионами проводимости, что затрудняет перемещение последних и приводит к увеличению энергии активации. С дальнейшим ростом температуры удельная проводимость растет, так как повышается подвижность катионов.

Заключение

Таким образом, синтезированный ВКЦ кристаллизуется в ромбической сингонии, относится к семейству пентасил, типу *ZSM-5*; обладает высокой степенью кристалличности и характеризуется двумя типами пор. Модифицирование цеолита электровзрывными нанопорошками переходных металлов никеля, молибдена и вольфрама в концентрации от 1 до 10 масс. % в шаровой вибрационной мельнице в течение двух часов не оказывает существенного влияния на его структуру, однако приводит к понижению кристалличности. Модифицированные образцы обладают увеличенными значениями удельной поверхности и объема микропор; при нагревании происходит выделение тепла, что необходимо учитывать при проведении высокотемпературных реакций.

С увеличением температуры удельная проводимость цеолитных поликристаллов возрастает, наличие воды приводит к появлению экстремумов в области $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Электропроводность синтезированных образцов обусловлена двумя механизмами. Модифицирование цеолита металлическими нанопорошками способствует уменьшению сопротивления и понижению энергии активации на 33% в области температур $20\text{--}350^{\circ}\text{C}$.

Примечания:

1. Yang R.T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Canada: John Wiley & Sons Inc., 2003. 425 pp.
2. Introduction to Zeolites Science and Practice / ed. H. Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs [et al.] Amsterdam: Elsevier Science, 2001. 1085 pp.

References:

1. Yang R.T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Canada: John Wiley & Sons Inc., 2003. 425 pp.
2. Introduction to Zeolites Science and Practice / ed. H. Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs [et al.] Amsterdam: Elsevier Science, 2001. 1085 pp.

-
3. Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. М.: Наука, 1990. 149 с.
 4. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов / Л.М. Величкина, А.Н. Пестряков, А.В. Восмериков [и др.] // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 3. С. 201-206.
 5. Исследование конверсии метана в ароматические углеводороды на катализаторах Ag-Mo/ZSM-5 / А.В. Восмериков, В.И. Зайковский, Л.Л. Коробицына [и др.] // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 3. С. 438-444.
 6. Direct-current transport phenomena in Na-FAU zeolite / O. Vigil, J. Fundora, H. Villavicencio [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. 1992. Vol. 1, No. 2-4. P. 1725-1727.
 7. Stamires D.N. Effect of adsorbed phases on the electrical conductivity of synthetic crystalline zeolites // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 3174-3181.
 8. Коваль Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТГУ, 2001. 50 с.
 9. Ланкин С.В., Юрков В.В. Электропроводность клиноптилолита и его ионообменных форм // Персп. матер. 2006. № 5. С. 59-62.
 10. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Amsterdam: Elsevier, 2001. 586 pp.
 11. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Толбанова Л.О. Процессы окисления на воздухе нанопорошка меди при нагревании и пропускании электрического тока // Персп. матер. 2010. № 6. С. 59-62.
 12. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1967. 781 с.
 13. Olson L.N., Kokotailo G.T., Lawton S.L. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85, No. 15. P. 2238-2243.
 14. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высш. шк., 2000. 494 с.
 15. Морфология и электрофизические свойства поликристаллов Ga и In высококремнеземных цеолитов / Е.С. Астапова, В.И. Радомская, О.А. Агапьятова [и др.] // ДАН. 2007. Т. 417, № 4. С. 471-475.
 3. Minachev Kh.M., Kharlamov V.V. Oxidation-reduction catalysis on zeolites. M.: Nauka, 1990. 149 pp.
 4. Catalytic activity of pentasil, containing the nanoparticles of Pt, Ni, Fe and Zn, in the transformations of hydrocarbons / L.M. Velichkina, A.N. Pestryakov, A.V. Vosmerikov [etc.] // Petrochemistry. 2008. Vol. 48, No. 3. P. 201-206.
 5. The research of methane conversion in aromatic hydrocarbons on Ag-Mo/ZSM-5 catalysts. / A.V. Vosmerikov, V.I. Zaykovskiy, L.L. Korobitsyna [etc.] // Kinetics and catalysis. 2011. Vol. 52, No. 3. P. 438-444.
 6. Direct-current transport phenomena in Na-FAU zeolite / O. Vigil, J. Fundora, H. Villavicencio [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. 1992. Vol. 1, No. 2-4. P. 1725-1727.
 7. Stamires D.N. Effect of adsorbed phases on the electrical conductivity of synthetic crystalline zeolites // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 3174-3181.
 8. Koval L.M., Korobitsina L.L., Vosmerikov A.V. Synthesis, physicochemical and catalytic properties of high-silicious zeolites. Tomsk: TGU, 2001. 50 pp.
 9. Lankin S.V., Yurkov V.V. Electroconductivity of clinoptilolite and its ion-exchange forms // Persp. mater. 2006. No. 5. P. 59-62.
 10. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Amsterdam: Elsevier, 2001. 586 pp.
 11. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Tolbanova L.O. Oxidation processes in the air of a copper nanopowder while heating and transmitting the electric current // Persp. mater. 2010. No. 6. P. 59-62.
 12. Breck D. Zeolitic molecular sieves. M.: Mir, 1967. 781 pp.
 13. Olson L.N., Kokotailo G.T., Lawton S.L. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85, No. 15. P. 2238-2243.
 14. Pavlov P.V., Khokhlov A.F. Solid-state physics. M.: Vyssh. shk., 2000. 494 pp.
 15. Morphology and electrophysical properties of Ga and In polycrystals of silicious zeolites / E.S. Astapova, V.I. Radomskaya, O.A. Agapyatova [etc.] // DAN. 2007. Vol. 417, No. 4. P. 471-475.