

УДК 544.023.5, 544.478.023.5, 544.77.023.5

DOI: 10.15372/KhUR20170210

Структурная эволюция минеральной фазы сапропеля при получении из него углерод-минеральных композитов*

Ю. В. ЛАРИЧЕВ^{1,2}, О. И. КРИВОНОС³

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: ylarichev@gmail.com

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

³Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
Омск, Россия

Аннотация

Сапропель и углерод-минеральные композиты, полученные путем термообработки сапропеля при различных температурах, исследованы методами РФА, ПЭМ, БЭТ и МУРР. Установлено, что минеральная фаза в сапропеле образует как вытянутые слоистые частицы аллюмосиликатов с фрактальной размерностью, так и крупные частицы кварца компактной формы. Показано, что нагрев сапропеля при 300 °C приводит к диспергированию и расслоению минеральных частиц в сапропеле, но при этом органическая фаза блокирует образующиеся поры и препятствует росту удельной поверхности в получающем композите. Увеличение температуры прогрева до 600 °C приводит к освобождению пористого пространства от углеродной фазы и росту общей удельной поверхности. Дальнейшее повышение температуры прогрева до 900 °C способствует частичному спеканию минеральной фазы и переходу от объемных фрактальных структур к поверхностным, при этом величина удельной поверхности композиционного материала практически не изменяется.

Ключевые слова: сапропель, углерод-минеральные композиты, МУРР, контрастирование, дисперсность частиц

ВВЕДЕНИЕ

Природные биоресурсы (торфы, сапропели, рисовая шелуха и др.) представляют большой интерес для использования их в качестве дешевого и доступного сырья в производстве различных углеродных и углерод-минеральных многофункциональных пористых материалов [1–5]. Однако масштабное производство и применение таких материалов с заданными пористыми характеристиками существенно сдерживается сложным составом и зачастую отсутствием данных о

структуре и дисперсности минеральных частиц – готовых темплатов в получаемых композитах, которые могут существенно влиять на развитие в них пористой структуры. Как следствие, возникают большие трудности для воспроизведенного получения искомых материалов с постоянными свойствами в промышленных масштабах. Для решения данной технологической проблемы необходимо исследовать генезис процессов трансформации как органической, так и минеральной частей биоматериалов в процессах их термообработки. К сожалению, эти эффекты могут накладываться друг на друга и затруднять интерпретацию наблюдаемых эффектов, поскольку традиционные методы исследования (например, БЭТ) не позволяют изучать их в отдель-

* Материалы V Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, 15–20 мая 2016 г., Чернолучье (Омская обл.).

ности. В то же время применение новых методов исследования (малоугловое рассеяние с использованием контрастирования) позволило существенно продвинуться в понимании природы происходящих процессов на примере углерод-минеральных композитов, полученных при термообработке рисовой шелухи [6, 7].

Представляет интерес выяснить природу подобных трансформаций органической и минеральной фаз при получении углерод-минеральных композитов из сапропеля. Сапропели – донные озерные отложения пресноводных озер – также содержат органическую и минеральную фазу и могут стать перспективным сырьем для получения пористых функциональных материалов [2, 3, 5]. Их запасы в России оцениваются в десятки миллиардов тонн, причем, в отличие от нефти или газа, этот ресурс возобновляемый [2].

Как нами показано ранее, термообработка сапропелей приводит к образованию углерод-минеральных пористых систем, но механизм развития пористой структуры углерод-минеральных композитов до сих пор не определен. Нет информации о структуре и дисперсности минеральных частиц в углеродной матрице, имеются только косвенные данные о возможном влиянии минеральной фазы на пористость получаемого материала [2, 3, 5, 8, 9]. Цель настоящей работы – исследование генезиса минеральной фазы сапропеля при получении из него углерод-минеральных композитов посредством термообработки при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Малоугловое рентгеновское рассеяние

Для проведения измерений использован малоугловой дифрактометр S3 MICRO (HECUS), ($\text{Cu}K_{\alpha}$, 50 Вт) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор h измерялся в диапазоне $0.01 \text{ \AA}^{-1} < h < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ и определяли по формуле

$$h = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

где 2θ – угол рассеивания; $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ – длина волны используемого излучения.

Все съемки проводили в кварцевых капиллярах с диаметром 1.5 мм.

Для получения селективного сигнала от минеральной части композитов использована методика контрастирования, заключающаяся в пропитке образца жидкостью с соответствующей плотностью для маскирования дополнительного рассеяния от органической и/или углеродной фазы. Более детально методика описана в работах [10, 11].

Для обработки данных малоуглового рассеяния (МУРР) использовали пакеты программ ATSAS [12] и SAS_Analyzer [13]. Дополнительно определяли радиус инерции частиц R_G по наклону малоугловой кривой в координатах $(\ln I(h); h^2)$ и радиус инерции толщины частиц $R_{G(\text{толщ})}$ по наклону малоугловой кривой в координатах $(\ln I(h)h^2; h^2)$ [14].

Рентгеновская дифрактометрия

Дифракционные измерения сапропеля проведены на дифрактометре ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific) с использованием $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения (длина волны 1.5418 \AA). Измерения проводились в интервале углов $2\theta = 10-90^\circ$ с шагом 0.05° . Время накопления в точке 5 с.

Измерение истинной плотности

Определение истинной плотности образцов проводили на автоматическом гелиевом пикнометре Accupip-1330 (Micromeritics Instrument Corp.).

Определение удельной поверхности

Измерения текстурных характеристик образцов проводили по физической адсорбции N_2 при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument. Corp.).

Просвечивающая электронная микроскопия

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на приборе JEM-2010 с максимальным разрешением по решетке 0.14 nm и ус-

коряющим напряжением 200 кВ. Образцы для анализа приготовлены ультразвуковым диспергированием в этаноле с последующим насыщением суспензии на специальную медную сетку, покрытую углеродом.

Приготовление углерод-минеральных композитов

Нами исследован сапропель, добытый из оз. Горькое (Омская обл.), и углерод-минеральные композиты, полученные его карбонизацией в потоке аргона при температурах 300, 600 и 900 °С. Время выдержки сапропеля при заданной температуре составляло 30 мин. Исходный сапропель подвергался предварительной сушке на воздухе при температуре 110 °С. Зольный остаток сапропеля содержал преимущественно соединения кремния (63.4 %) и алюминия (10 %), в качестве примесей обнаружены соединения железа (2.4 %), кальция (4.2 %), серы (2.1 %), калия (0.6 %) и фосфора (0.1 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена дифрактограмма исходного сапропеля, на которой отмечается большое количество рефлексов. Среди них идентифицированы α -кварц (SiO_2), альбит

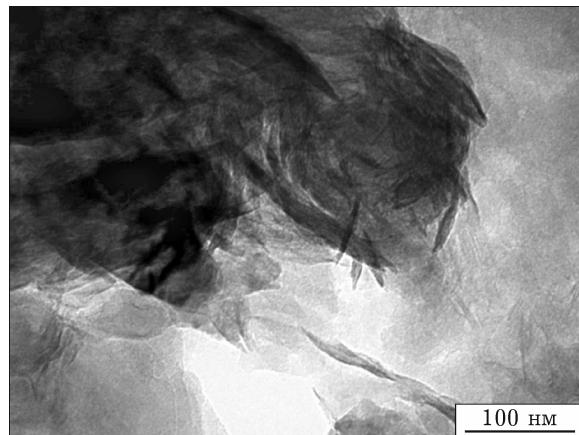


Рис. 2 ПЭМ-изображение исходного сапропеля.

($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), мусковит ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$), лейцит ($\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$) и гематит (Fe_2O_3). Для идентификации наблюдаемых фаз использовали базу данных по минералам RRUFF [15]. В целом, подобный состав типичен для сапропелей [3]. При этом рефлексы, относящиеся к структуре кварца, имеют высокую интенсивность, что затрудняет определение остальных возможных фаз алюмосиликатов. С использованием формулы Шеррера оценен размер частиц кварца, который составил 90 нм.

Согласно данным ПЭМ, частицы алюмосиликатов в сапропеле имеют вытянутую форму, характерная длина варьирует от 20 до 70 нм, ширина – от 2 до 15 нм (рис. 2).

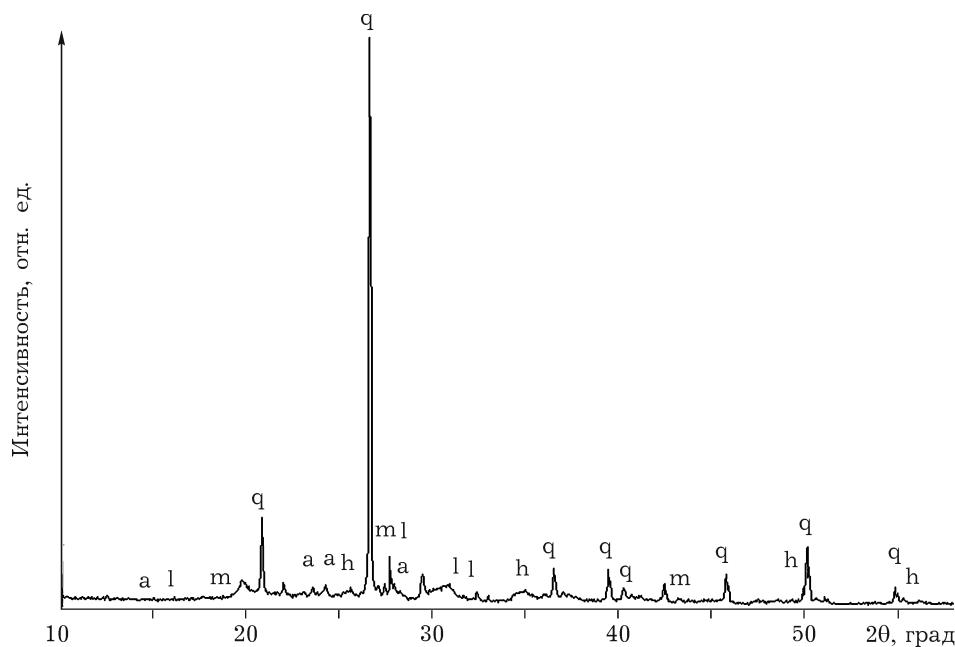


Рис. 1. Дифрактограмма исходного сапропеля. а, h, q, l, m – положения рефлексов альбита, гематита, кварца, лейкита и мусковита соответственно.

ТАБЛИЦА 1

Обозначения, условия приготовления и характеристики углерод-минеральных композитов, полученных из сапропеля

Образцы	Условия получения	Зольность, %	Удельная поверхность, м ² /г	Истинная плотность, г/см ³
Исходный				
сапропель, SP 110	Сушка на воздухе при 110 °C	64.3	3.3	2.288
SP 300	Прогрев в Ar, 300 °C, 30 мин	74.8	5.6	2.507
SP 600	Прогрев в Ar, 600 °C, 30 мин	88.4	49.1	2.672
SP 900	Прогрев в Ar, 900 °C, 30 мин	94.2	44.0	2.797

Среднее отношение длина/ширина составило 7.5. Видно, что частицы имеют слоистую морфологию, а это соответствует данным рентгеновской дифрактометрии, согласно которой, в составе сапропеля присутствуют слоистые алюмосиликаты (мусковит). Кроме того, на ПЭМ-снимках имеются и более крупные частицы кварца относительно компактной формы с размерами от 100 до 500 нм.

Далее исходный сапропель подвергали термической обработке в токе аргона при различных температурах (табл. 1). Видно, что при карбонизации сапропеля получаются углерод-минеральные композиты. Интересно отме-

тить, что существенный рост удельной поверхности начинается только при высоких температурах обработки (600 °C) и далее достигнутая величины удельной поверхности практически не изменяется при повышении температуры вплоть до 900 °C. В ходе термообработки могут одновременно протекать карбонизация органической части сапропеля с образованием развитой углеродной поверхности и трансформация минеральных соединений сапропеля.

Для анализа происходящих структурных изменений сапропеля использован метод МУРР. Важно отметить, что в текущей кон-

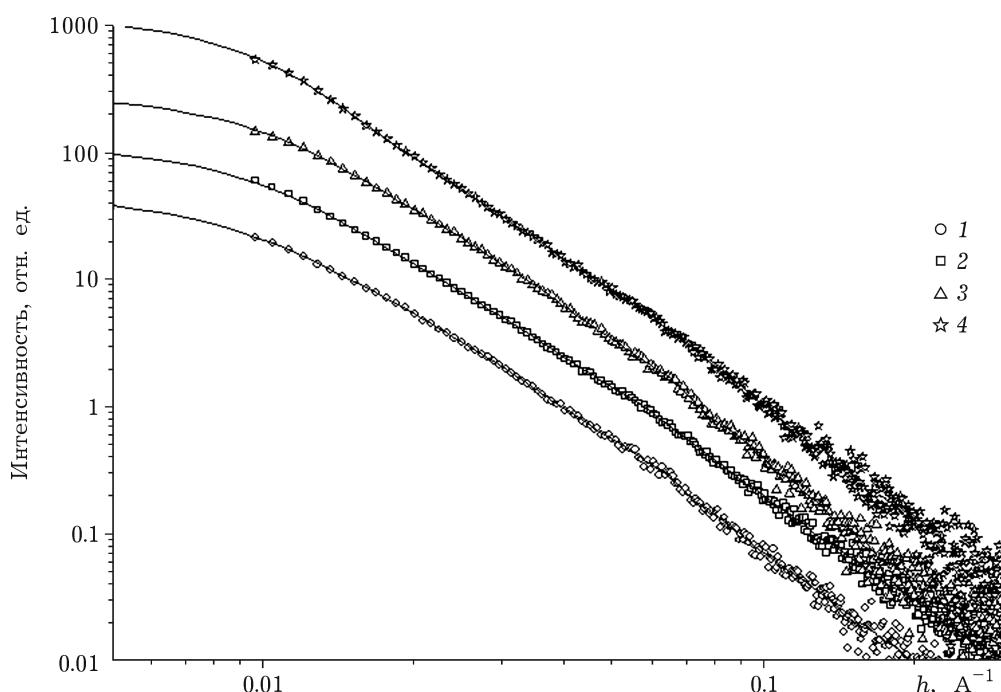


Рис. 3 Кривые МУРР для исходных образцов сапропеля SP 110 (1) и углерод-минеральных композитов: SP 300 (2), SP 600 (3), SP 900 (4).

ТАБЛИЦА 2

Структурные характеристики исследованных углерод-минеральных композитов

Образцы	Степень наклона кривой МУРР	Фрактальная размерность	R_G , нм	$R_{G(\text{толщ})}$, нм	Толщина, нм
SP 110	3.0	3.0	16.7 ± 0.5	1.8 ± 0.3	6.2
SP 300	2.9	2.9	16.4 ± 0.6	2.0 ± 0.3	6.9
SP 600	3.1	3.1	16.1 ± 0.9	2.0 ± 0.3	6.9
SP 900	3.6	2.4	16.9 ± 0.7	4.3 ± 0.4	14.9

фигурации малоуглового дифрактометра пространственное разрешение по крупным частицам ограничено величиной, примерно равной 65 нм. В этой связи частицы кварца с размерами частиц 100 нм и более не будут вносить вклад в наблюдаемый сигнал малоуглового рассеяния, и определяемые таким образом размеры частиц наблюдаемых МУРР будут ограничены 65 нм. Но в данном случае это не столь существенно, поскольку частицы с размерами 100 нм и больше слабо влияют на удельную поверхность исследуемых материалов. Также частицы кварца в данных условиях термообработки весьма стабильны, поэтому по сути служат балластом в получаемых композиционных материалах.

На рис. 3 приведены кривые МУРР для сапропеля и углерод-минеральных композитов на его основе. Кривые МУРР в диапазоне больших величин h обычно аппроксимируются степенной функцией вида $I(h) \sim h^{-x}$, где x – степень спада кривой МУРР, которая может быть полезной при анализе морфологии частиц [14]. Из данных табл. 2 следует, что образцы представляют собой дисперсную фазу неопределенной морфологии, поскольку степень спада кривых МУРР варьирует в диапазоне 2.9–3.6. Данный диапазон (2.0–4.0) может относиться к агрегатам с фрактальной и/или вытянутой структурой. При этом показатели степени спада кривой МУРР в диапазоне от 2.0 до 3.0 обычно относят к

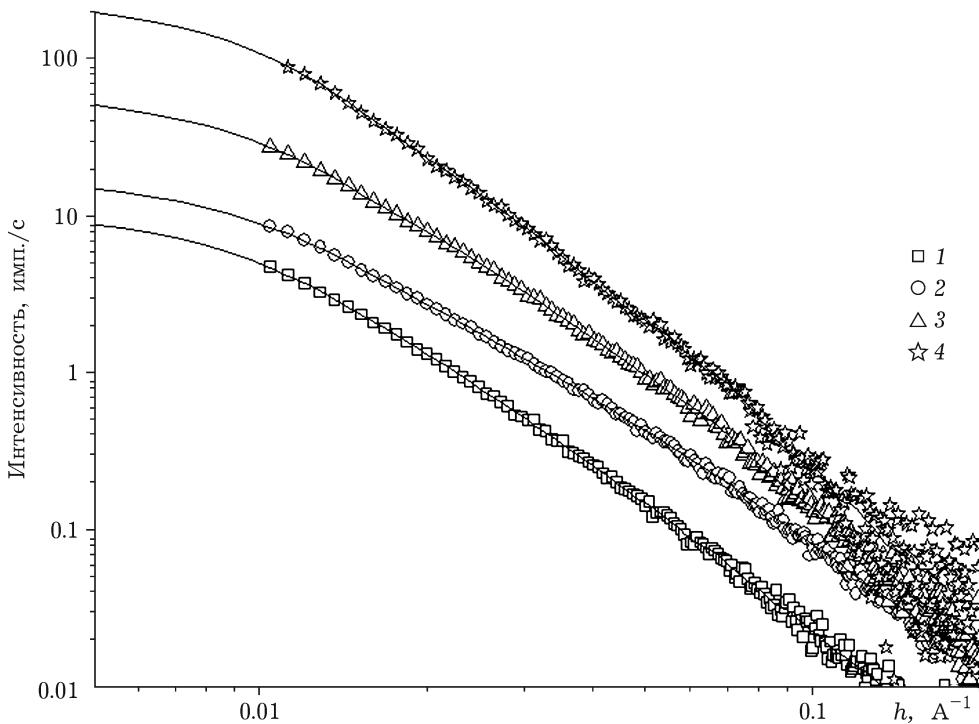


Рис. 4. Кривые МУРР для образцов сапропеля и углерод-минеральных композитов при использовании методики контрастирования: SP 110 (1), SP 300 (2), SP 600 (3), SP 900 (4).

объемным фракталам, а от 3.0 до 4.0 – к поверхностным фракталам [16, 17]. Степень спада, равная 4.0, соответствует компактным, гладким частицам. Величина фрактальной размерности в данном случае определяется как $x = D$ для объемных фракталов и $x = 6 - D$ для поверхностных фракталов (x – показатель степени спада кривой МУРР, D – исходная фрактальная размерность).

Видно (см. табл. 2), что суммарная величина фрактальной размерности частиц слабо изменяется в зависимости от температуры прокалки до 600 °C включительно. При температуре прокалки 900 °C, по-видимому, начинается спекание, и фрактальные частицы начинают трансформироваться в частицы с более компактной морфологией. Из полученных данных МУРР определены радиусы инерции частиц R_G и радиусы инерции толщины частиц $R_{G(\text{толщ})}$ [14]. Эти параметры характеризуют средние размеры частиц в целом, причем последний наблюдается в случаях выраженной анизометрии частиц, что хорошо согласуется с наличием вытянутых частиц, по данным ПЭМ (см. рис. 2). При этом радиусы инерции во всем диапазоне температур изменяются довольно слабо (см. табл. 2). Только при обработке сапропеля при температуре 900 °C значительно возрастает радиус инерции толщины частиц. Величина R_G зависит не только от размеров частицы, но и от ее формы, поэтому, зная форму частиц *a priori*, данные МУРР можно сопоставить с данными ПЭМ. Так, согласно расчетам, при использовании в качестве форм-фактора частиц трехосного сплошного эллипсоида $R_G = 16.8$ нм соответствует вытянутой эллипсоидной частице с длинами полуосей ($a = 5$ нм, $b = 5$ нм, $c = 37$ нм) соответственно [18]. Как видно, полученные данные по размерам хорошо согласуются с ранее полученными результатами ПЭМ.

По радиусу инерции толщины при условии однородности частиц также можно определить толщину сплюснутых частиц T . Согласно [14], $R_{G(\text{толщ})}^2 = T^2/12$. В нашем случае частицы заведомо неоднородны и обладают определенной фрактальностью, поэтому данное выражение может быть использовано только для примерной оценки толщины частиц. Тем не менее при сопоставлении полученных средних толщин частиц по данным

МУРР с результатами ПЭМ (толщины от 2 до 15 нм) наблюдается качественное согласие данных (см. табл. 2).

Из полученных данных следует, что значимых изменений размеров частиц сапропеля и углерод-минеральных композитов не происходит.

По-видимому, происходящие процессы карбонизации органической фазы и возможные трансформации минеральной фазы каким-то образом компенсируют друг друга и суммарно, по данным МУРР, наблюдается довольно слабые различия между образцами SP110, SP300 и SP600. Исключение составляет образец SP 900, у которого увеличение толщины частиц обусловлено их спеканием. По этой причине для более детального анализа изменений дисперсности минеральной фазы в сапропеле применена методика контрастирования [10, 11]. С использованием истинной плотности образцов и доли в них минеральной фазы оценена усредненная плотность углеродсодержащей фазы (см. табл. 1). При этом вводилось допущение, что образцы содержат только две фазы (органическую и минеральную) с разными плотностями. Усредненная плотность для углеродсодержащей фазы составила (1.35 ± 0.1) г/см³. Далее образцы были законтрастированы жидкостью с соответствующей плотностью для маскирования сигнала углеродсодержащей фазы и селективного получения сигнала от минеральной фазы. На рис. 4 приведены данные МУРР для исследованных образцов с использованием маскирующей жидкости.

Видно, что интенсивность рассеяния законтрастированных образцов закономерно снижается по сравнению с исходными данными. Поскольку сигнал рассеяния относится только к минеральной части композитов, то существенное изменение вида кривой МУРР указывает на трансформации, происходящие в этой части композитов (см. рис. 3 и 4). Следует отметить, что при сравнении данных МУРР для исходных образцов и после использования методики контрастирования величина R_G изменяется относительно слабо, тогда как величина $R_{G(\text{толщ})}$ в случае контрастирования значительно уменьшается. Это свидетельствует о том, что органическая и/или углеродная фаза соединяют частицы минераль-

ТАБЛИЦА 3

Структурные характеристики минеральной части углерод-минеральных композитов после контрастирования образцов

Образцы	Степень наклона кривой МУРР	Фрактальная размерность	R_G , нм	$R_{G(\text{толщ})}$, нм	Толщина, нм
SP 110	2.9	2.9	16.2±0.5	1.5±0.3	5.2
SP 300	2.4	2.4	15.0±0.6	0.6±0.2	2.1
SP 600	3.0	3.0	15.6±0.7	1.2±0.2	4.2
SP 900	3.6	2.4*	16.4±0.6	2.8±0.4	9.7

*Поверхностный фрактал.

ной фазы в единую частицу, за счет этого их толщина увеличивается. При контрастировании такой составной агрегат фиксируется уже как набор отдельных более тонких минеральных блоков. Согласно данным табл. 3, наиболее заметные изменения характерны для образца углерод-минерального композита, полученного при 300 °С. Величины R_G и $R_{G(\text{толщ})}$ после прокалки сапропеля при 300 °С уменьшаются, а дальнейшее повышение температуры обработки до 600 и 900 °С приводит к постепенному увеличению этих параметров. Интересно отметить, что наиболее существенно уменьшается радиус инерции толщины частиц (более чем в 2 раза), при небольшом уменьшении радиуса инерции. Это указывает на уменьшение толщины частиц, при сохранении остальных размеров, т. е. плоские минеральные частицы расщепляются на еще более тонкие фрагменты. Поскольку в составе сапропеля есть слоистые алюмосиликаты, то их расщепление на более тонкие частицы при повышении температуры – вполне естественный процесс. Косвенно это подтверждается и тем фактом, что при термообработке

сапропеля при 300 °С степень спада кривой МУРР уменьшается, что приводит к изменению фрактальной размерности частиц с 3.0 до 2.4 (см. табл. 3). Если частицы расщепляются на более тонкие слои, то целесообразно ожидать, что фрактальность (раздробленность) такой системы только усиливается, а именно это демонстрирует получаемая величина размерности. Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к постепенному уменьшению фрактальности в результате спекания частиц с образованием более компактных структур. На основе этих данных можно предложить генезис превращения сапропеля при его термообработке при различных температурах.

На рис. 5 приведена предполагаемая схема превращений сапропеля. Вероятно, при 300 °С происходит частичное расщепление слоистых частиц, что, по данным МУРР, проявляется в изменении фрактальности частиц и уменьшении их размеров, особенно толщины (см. табл. 3). Ранее, при анализе образцов сапропеля методами термогравиметрии, было показано уменьшение массы образца в диапазоне температур 280–400 °С [3, 5]. Хотя эти

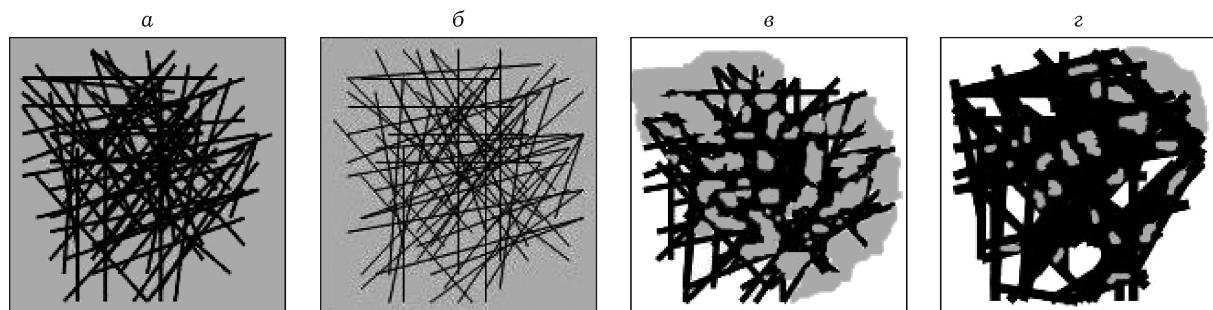


Рис. 5. Схема трансформации сапропеля при различных термообработках. Чёрным цветом показана минеральная часть, серым цветом – органическая и углеродная: а – исходный сапропель, б–г – обработанный при температурах 300, 600 и 900 °С соответственно.

изменения объяснялись в основном карбонизацией органического вещества в сапропеле, нельзя исключать и частичного выделения кристаллогидратной воды из алюмосиликатов и расщепления частиц минеральной фазы за счет образующегося газа. Так, для мусковита температурный интервал разложения достаточно широкий, и для некоторых образцов частичное разложение действительно наблюдалось уже при температурах 300–400 °C [19, 20]. Поэтому в нашем случае вполне возможно расщепление частиц мусковита при низкой температуре. Тем не менее при такой существенной трансформации минеральной части не происходит роста удельной поверхности образца в целом (см. табл. 3). По-видимому, этому препятствует органическая часть композита, которая при данной температуре еще не образует стабильной углеродной фазы, а может находиться в термопластичном состоянии [21] и заполнять образовавшиеся поры. При увеличении температуры обработки сапропеля до 600 °C, по данным МУРР, уже начинается частичное спекание частиц, т. е. образовавшиеся при низкотемпературном нагреве тонкие пластиинки начинают снова агрегировать друг с другом, что способствует увеличению размеров частиц минеральной фазы. Но поскольку прогрев сапропеля при 600 °C уже приводит к существенному росту удельной поверхности образца, то можно предположить, что углеродная часть матрицы начинает формировать собственную пористую структуру и/или пористое пространство ранее образованного минеральной частью композита частично освобождается. В пользу второго варианта свидетельствует наблюдаемое уменьшение доли углеродной фазы при повышении температуры нагрева и дополнительное спекание минеральной фазы при дальнейшем росте температуры прокалки до 900 °C. Вероятно, освобождение пор от углеродной фазы способно скомпенсировать наблюдаемое спекание минеральной фазы, поскольку при 900 °C удельная поверхность образца практически не отличается от та-ковой для предыдущей стадии при температуре обработки 600 °C (см. табл. 3). Кроме того, на стадии прокалки при 900 °C про-

исходит переход “объемный фрактал – поверхностный фрактал”, заключающийся в спекании исходной фрактальной структуры с формированием более компактных частиц, которые обладают только шероховатой поверхностью (поверхностный фрактал).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ, БЭТ и МУРР) исследованы сапропель и углерод-минеральные композиты, полученные из сапропеля при его термообработках при различных температурах. Установлено, что минеральная часть в сапропеле состоит из крупных частиц кварца компактной формы с размерами 100–500 нм и более мелких анизометричных частиц алюмосиликатов с характерной длиной 20–70 нм и шириной 2–15 нм, обладающих фрактальной размерностью. Показано, что основную роль в формировании пористой структуры углерод-минеральных композитов, приготовленных из сапропеля, играют именно слоистые алюмосиликаты. Обнаружено, что термообработка сапропеля при 300 °C приводит к диспергированию и расслоению минеральных частиц за счет частичного удаления кристаллизационной воды, при этом органическая фаза блокирует образующиеся поры в структуре композита и препятствует росту удельной поверхности образца в целом. Повышение температуры прогрева до 600 °C приводит к освобождению пористого пространства от углеродной фазы и к росту общей удельной поверхности. При дальнейшем повышении температуры прогрева сапропеля до 900 °C происходит спекание минеральной фазы и переход от объемных фрактальных структур к поверхностным, за счет образования из исходных фракталов компактных частиц с шероховатой поверхностью. Повышение температуры приводит к дальнейшему удалению углеродной фазы из пор композита, что компенсирует спекание минеральных частиц при 900 °C, причем существенного уменьшения удельной поверхности материала не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России (проект № V.44.1.17).

Авторы выражают благодарность Д. А. Зюзину, А. В. Ищенко и К. В. Обиде (Институт катализа СО РАН) за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bazargan A., Tan J., Hui C. W., McKay G. // Cellulose. 2014. Vol. 21. P. 1679–1688.
- 2 Плаксин Г. В., Кривонос О. И. // Рос. хим. журн. 2007. № 4. С. 140–147.
- 3 Коваленко Т. А., Адеева Л. Н. // Химия уст. разв. 2010. Т. 18, № 2. С. 189–195.
- 4 Klavins M., Porshnov D. // Environ. Technol. 2013. Vol. 34. P. 1577–1582.
- 5 Кривонос О. И., Плаксин Г. В., Носенко В. Н. // Химия раст. сырья. 2014. № 3. С. 271–278.
- 6 Larichev Yu. V., Yeletsky P. M., Yakovlev V. A. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. Vol. 87. P. 58–63.
- 7 Ларичев Ю. В., Елецкий П. М., Тузиков Ф. В., Яковлев В. А. // Катализ в пром-сти 2013. № 2. С. 72–79.
- 8 Кривонос О. И., Терехова Е. Н., Плаксин Г. В. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 3. С. 355–360.
- 9 Кривонос О. И., Плаксин Г. В. // Химия тв. топлива. 2015. № 1. С. 39–43.
- 10 Larichev Yu. V., Tuzikov F. V. // J. Appl. Cryst. 2013. Vol. 46(3). P. 752–757.
- 11 Ларичев Ю. В., Тузиков Ф. В. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 5. С. 669–675.
- 12 Konarev P. V., Petoukhov M. V., Volkov V. V., Svergun D. I. // J. Appl. Cryst. 2006. Vol. 39. P. 277–286.
- 13 Полуянов С. А., Тузиков Ф. В., Ларичев Ю. В., Цыбулья С. В. // ЖСХ. 2016. Т. 57, № 4. С. 809–814.
- 14 Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
- 15 Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. // Highlights in Mineralogical Crystallography. / Ed. by T. Armbruster, R. M. Danisi. Berlin: De Gruyter, 2015. P. 1–30.
- 16 Bale H. D., Schmidt P. W. // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 53. P. 596–599.
- 17 Teixeira J. // J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 781–785.
- 18 Онлайн калькулятор для моделирования кривых МУРР от частиц различной формы
URL: <http://scattering.tripod.com/xitami/java/iq.html>
(дата обращения 04.04.2016)
- 19 Guggenheim S., Chang Yu-Hwa., Koster van Groos A. F. // Am. Mineral. 1987. Vol. 72. P. 537–550.
- 20 Osman M. A., Ploetze M., Suter U. W. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2359–2366.
- 21 Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО РАН, 1995. 518 с.

