УДК 543.442:622.831.322:662.749.2

DOI: 10.15372/KhUR2023463

EDN: YDROOP

Исследование морфологии и структуры каменноугольного пека

С. А. СОЗИНОВ, А. Н. ПОПОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: sozinov71@mail.ru

Аннотация

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа исследованы морфология и структура углеродного каркаса в ряду: каменноугольный пек (КУП) – α-фракция КУП – карбонизат α-фракции КУП после нагрева до 1200 °С. Определены рентгеноструктурные параметры: продольные и поперечные размеры ламелей и толщина пакетов, расстояния между ламелями и количество ламелей в формируемых пакетах. Показано, что в процессе образования полукокса при нагревании КУП происходит упорядочение двухмерных структур углеродного каркаса в трехмерные пакеты. Установлено, что структура углеродного каркаса КУП и его α-фракции представлена турбостратной и графитоподобной фазами. Величины размеров пакетов, формируемых ламелями в процессе структурирования, в поперечном направлении составляют в исследуемых образцах порядка 18–25 Å, а в продольном направлении – 46–63 Å, среднее расстояние между ламелями в исследуемых образцах – 3.46–3.52 Å.

Ключевые слова: каменноугольный пек, α-фракция, углеродный каркас, полукокс, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Неизменно высокий интерес к изучению физико-химических свойств каменноугольного пека (КУП) связан с его применением в качестве исходного составляющего для производства широкого спектра различных функциональных углеродных материалов [1–9]. Физико-химические свойства получаемых материалов зависят от формирующейся в процессе карбонизации пека структуры углеродного каркаса, совершенство которой определяется мезофазными процессами. Формирование мезофазы начинается при дистилляции каменноугольной смолы (КУС), в результате чего происходит образование КУП [2, 3, 10]. На формирование мезофазы и дальнейший ее рост при карбонизации пека влияет его групповой химический состав, а также условия проведения карбонизации [2, 3, 10–13]. Для управления процессами формирования, роста и улучшения структуры мезофазы при карбонизации пека дополнительно применяют обработку последнего прекурсорами, а также проводят карбонизацию с различными присадками [14–18]. Другой способ заключается в физическом разделении КУП с выделением из него компонентов с различной средней молекулярной массой [19–21]. По групповому химическому составу пек разделяют на четыре компоненты: мальтены (γ-фракция), асфальтены (β-фракция), карбены (α_2-фракция) и карбоиды (α_1-фракция). Каждая из перечисленных фракций влияет на процессы формирования мезофазы. Так, наиболее низкомолекулярная γ-фракция (мальтены) влияет на подвижность и стабильность мезофазы, ароматические компоненты, содержащиеся в асфальтенах, определяют формирование высокоанизотропной углеродистой мезофазы и в конечном итоге более совершенной структуры углеродного материала, а фракции, не растворимые в органических растворителях (содержащие карбоиды), являются носителем зароды-

© Созинов С. А., Попова А. Н., Исмагилов З. Р., 2023

шей мезофазы [11]. Иными словами, для формирования совершенной углеграфитовой структуры необходимо оптимальное соотношение перечисленных компонентов в пеке и оптимальные условия при карбонизации. Например, в работах [22–29] в зависимости от молекулярно-группового состава соединений, содержащихся в исходном сырье, наблюдали формирование различной формы и микроструктуры частиц карбонизата. Видимая неоднородность углеродистого тела, так называемая текстура (микроструктура), связана с областями составляющих ее взаимно ориентированных кристаллитов, например: анизотропия формы и слоистая текстура игольчатых коксов является следствием анизотропии структурных фрагментов (кристаллитов), формирующих полученный материал [30]. Текстура может быть обнаружена иногда даже невооруженным глазом и исследуется методами оптической и электронной микроскопии. Количественно структуру характеризуют методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Данный метод позволяет определить размер полиаренового слоя (L_a), высоту пакетов (L_c), которые формируют эти слои (ламели), и расстояния между слоями (d_{002}), а также оценить степень графитизации, которую можно измерить, зная высоту пакетов [31].

Следует отметить, что КУП разных производителей при незначительном различии химического элементного состава значительно различаются по количеству компонентов, растворимых в толуоле (это γ- и β-фракции), которое колеблется в широких пределах (45.79–79.20 %) [32]. Это имеет решающее значение при выборе сырья для получения высокоструктурированных углеродистых материалов. Так, методом РСА показано, что компоненты пека с большими средними молекулярными массами дают более высокий выход кристаллизуемой фазы углерода при карбонизации [8, 33].

В настоящей работе методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РСА проведены исследования генезиса углеродного каркаса в ряду: КУП – α-фракция КУП – карбонизат α-фракции КУП после нагрева до 1200 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали промышленные образцы КУС и КУП, полученного ее дистилляцией. α-Фракцию КУП выделяли методом избирательного растворения по ГОСТ 10200-2017 и проводили термолиз до температуры 1200 °С.

Морфологию микрокапель КУС, частиц КУП и его α-фракции изучали методом СЭМ с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA (Япония). Для электронно-микроскопического анализа образец смолы наносили с помощью стеклянного микрокапилляра либо на алюминиевый предметный столик, либо на электронно-микроскопический углеродный скотч, приклеенный на алюминиевый столик. Изображения нанесенных микрокапель смолы получали при ускоряющем напряжении 20кВ и токе зонда 1нА в режиме регистрации обратнорассеянных электронов при комнатной температуре предметного столика. Остаточное давление в колонне микроскопа составляло не более 10^{-3} Па.

Для проведения РСА и СЭМ пека и его α-фракции готовилась аналитическая проба с размером частиц не более 0.25 мм.

Для описания структуры исследуемых образцов выполняли РСА с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия, CuK_α-излучение, Ni-фильтр на вторичном излучении) при комнатной температуре по методу поликристалла. Съемка рентгенограмм проводилась при больших временах накопления (2 с) и шаге сканирования 0.02° по 2θ. Идентификацию дифракционных пиков, присутствующих на полученных рентгенограммах, осуществляли с использованием порошковых баз данных ICDD и PDF2 [34].

Расстояния между ламелями d_{002}, продольный размер ламелей L_a, толщину пакетов ламелей L_c и количество ламелей (N), формирующих пакет, вычисляли по методике, приведенной в [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При получении СЭМ-изображений микрокапли КУС, представляющей собой вязкую жидкость, подвергаются воздействию высокоэнергетического пучка электронов в условиях вакуума. Поэтому необходимо учитывать, что при таких условиях могут одновременно протекать процессы возгонки, термолиза, полимеризации и другие химические реакции.

Изображения поверхности капель на алюминиевой подложке, полученные практически сразу после вакуумирования колонны микроскопа, т. е. при минимальном времени воздействия электронного пучка, представлены на рис. 1, *а*. Капли смолы в случае контакта непосредственно с алюминиевым столиком расте-

кались по поверхности тонким, почти равномерным слоем. В случае нанесения КУС на углеродный скотч, микрокапли сохраняли практически сферическую форму (см. рис. 1, *б*). Наблюдаемые различия можно связать с разной смачиваемостью алюминиевой и углеродной поверхностей по отношению к КУС. При этом следует отметить, что растекание КУС по поверхности алюминиевого столика приводило к увеличению площади поверхности контакта, что в свою очередь обеспечивало более интенсивный теплообмен между столиком и КУС, нагреваемой под воздействием пучка электронов. Чтобы оценить степень воздействия электронного пучка на КУС, изображения получали последовательно через определенные интервалы времени

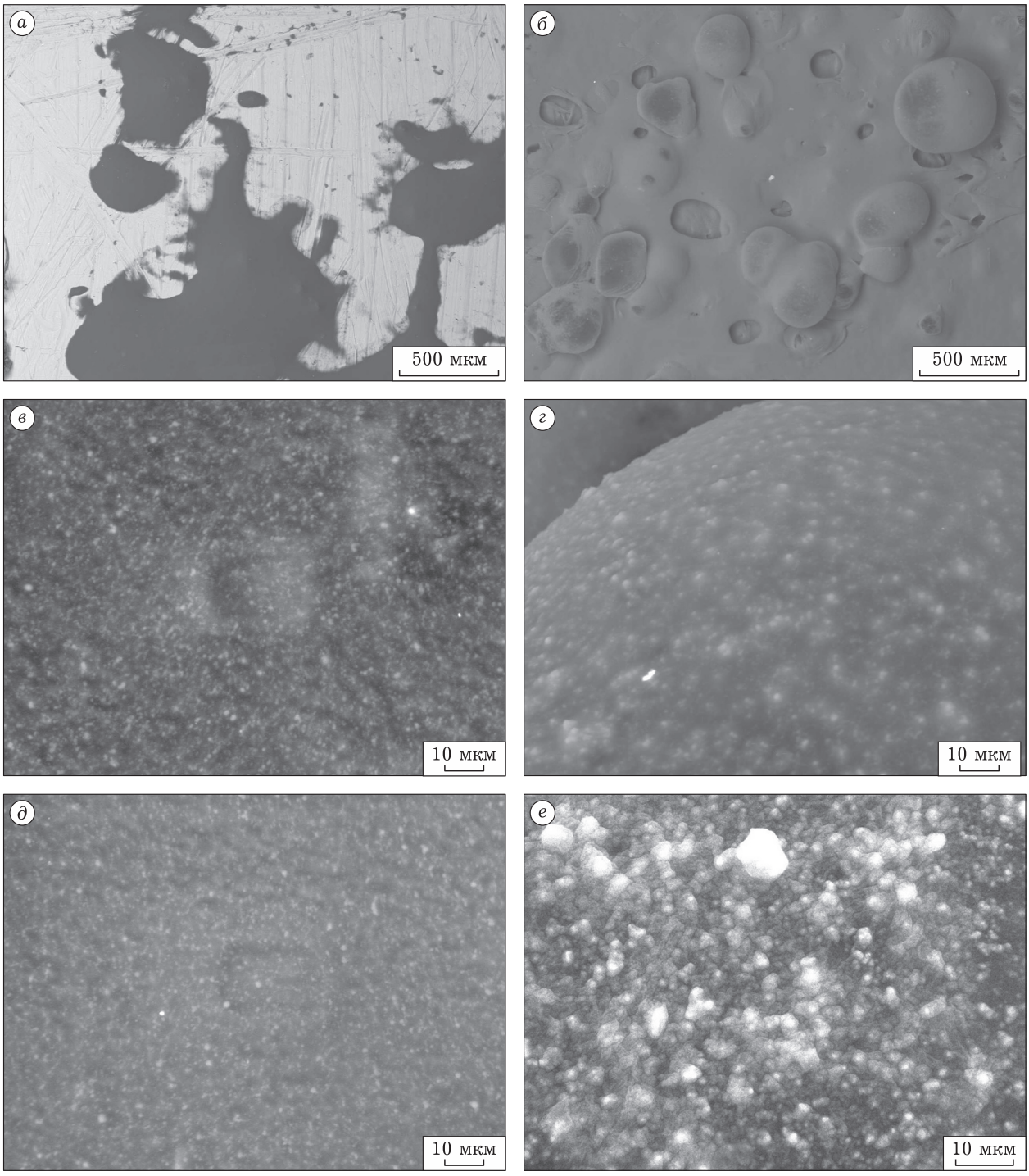

Рис. 1. (Начало).

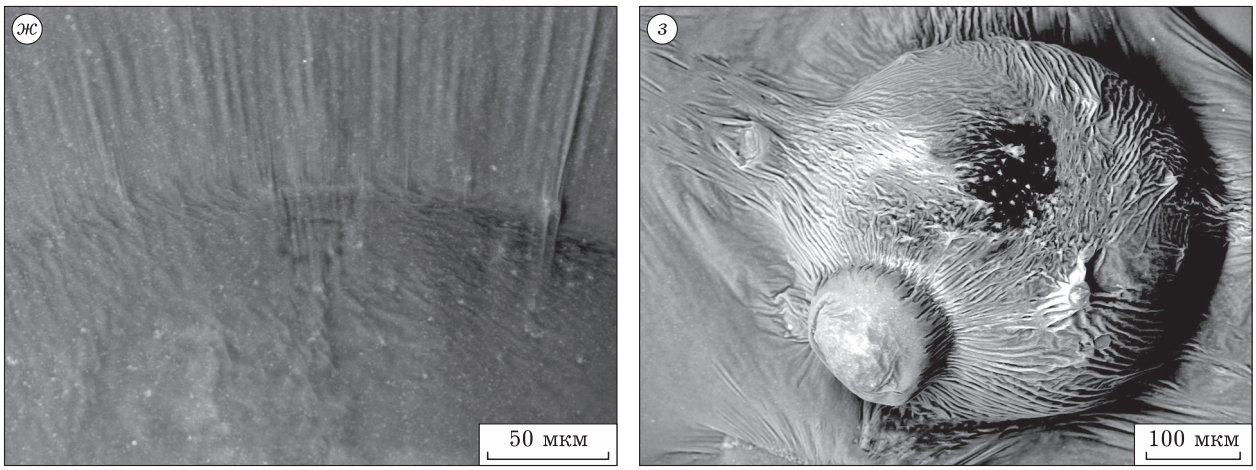

Рис. 1. (Окончание). Электронно-микроскопические изображения поверхности микрокапель каменноугольной смолы, нанесенных на алюминиевый предметный столик (*а*, *в*, *д*, *ж*) и на углеродный скотч (*б*, *г*, *е*, *з*): сразу после откачки колонны микроскопа до давления 10^{-3} Па (*а*, *б*); после 2 (*в*, *г*) и 60 мин (*д*, *е*) сканирования электронным пучком; после 4 ч нахождения при давлении 10^{-3} Па и 30 мин сканирования (*ж*, *з*).

воздействия. Уже с первых минут нахождения под электронным пучком на поверхности капель наблюдали микровключения новой фазы, которая отличается по контрасту от аморфной жидкой фазы. При этом частицы этой фазы имели сферическую форму и равномерно распределялись на наблюдаемой поверхности. При увеличении времени воздействия электронным пучком в случае капель, находящихся в контакте с углеродной подложкой, наблюдали рост числа частиц новой фазы и их размеров (см. рис. 1, *е*) в сравнении с поверхностью капель, находящихся в контакте с алюминиевой подложкой, для которых с течением времени воздействия каких-либо изменений числа и размеров частиц этой фазы не выявлено (см. рис. 1, *в*, *д*). Такое разное поведение может быть связано с различием температуры нагрева КУС. При одинаковых параметрах пучка электронов (ток пучка и кинетическая энергия электронов), условиях вакуума и времени воздействия пучка, большая площадь контакта КУС с алюминиевым столиком и высокая его теплопроводность приводят к более эффективному отводу тепла и снижению температуры нагрева КУС в сравнении с образцом смолы, нанесенным на углеродную подложку, что обусловливает менее интенсивные образование и рост новой фазы. При продолжительном времени нахождения КУС в условиях вакуума наблюдалась деформация поверхности капель с образованием складок (см. рис. 1, *ж*, *з*). Это может быть связано с возгонкой смолы и испарением легких компонентов, в результате чего материал дает усадку с образованием складок на поверхности.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения частиц пека. По полученным данным, форма частиц и морфология их поверхности характерна для аморфных тел: частицы не имеют какой-либо определенной формы, а их поверхность имеет структуру оплавленного тела (отсутствуют резкие границы, на поверхности присутствуют наплывы). Согласно рис. 2, *в*, частицы пека представляют собой двухфазную систему, состоящую из аморфной матрицы, в которой диспергированы включения другой фазы, вероятно мезофазы, в виде скоплений сферических частиц с размерами от долей до нескольких единиц микрометра. Более высокая отражательная способность этих частиц по отношению к электронам может быть вызвана более высокой степенью их упорядоченности в сравнении с матрицей. Таким образом, наряду с поляризационной оптической микроскопией метод СЭМ может применяться для исследования мезофазы в пеках.

Как уже отмечалось ранее, α_1-фракция КУП является одним из источников зародышей изотропной мезофазы. В связи с этим нами были проведены исследования выделенной из пека α-фракции. На рис. 3, *а* приведена СЭМ-микрофотография α-фракции КУП, которая представляет собой дисперсный порошок с размерами частиц от долей до нескольких единиц микрометра. Частицы в основном имеют сферическую форму. Необходимо отметить, что размер и форма частиц α-фракции сопоставимы с размером и формой наблюдаемых частиц мезофазы в пеке. Таким образом, можно считать, что

именно α-фракция служит зародышем формирования изотропной мезофазы в пеке.

Проведенные исследования карбонизата α-фракции КУП после нагрева в инертной атмосфере до температуры 1200 °С показали, что происходит частичное спекание частиц и незначительное увеличение их размеров. Форма частиц практически не меняется (см. рис. 3, *б*). Такие незначительные изменения морфологии частиц α-фракции в процессе термолиза можно объяснить следующим образом. Известно, что α-фракция состоит из α_1-фракции, не растворимой в органических растворителях, и α_2-фракции, растворимой в хинолине. α_1-Фракция представляет собой высокомолекулярные вещества с большим содержанием конденсированных ароматических колец, ассоциированных в кристаллитоподобные структуры. Последние, как отмечалось ранее, выступают зародышами мезофазы, для роста которой необходим строительный материал (асфальтены) и жидкая фаза (низкомолекулярная фракция) для его доставки. Известно, что упорядочение структуры твердого тела сильно затруднено по сравнению с жидкофазной системой, а те незначительные изменения, которые все же происходят, возможны за счет α_2-фракции, входящей в состав α-фракции. Так, в [11] показано, что появление мезофазы в процессе получения пека происходит при накоплении α_2-фракции.

На рис. 4 приведены рентгенограммы исследуемых образцов КУП, полученного дистилляцией КУС, α-фракции КУП и карбонизата α-фракции после нагрева до 1200 °С. Представленные рентгенограммы являются типичными для углеродных материалов с турбостратной углеграфитовой структурой. На всех образцах регистрируются выраженные рефлексы отражения от плоскостей (002) с широкими максимумами на углах около 26° по 2θ и двумерные рефлексы (10) в диапазоне углов 42–47° по 2θ. Необходимо отметить, что на всех рентгенограммах отсутствует рефлекс от плоскости (101), характерной для графита, что свидетельствует о низкой степени ориентированности графеновых слоев в исследуемых образцах по сравнению со структурой графита.

Асимметричная форма профилей дифракционных пиков отражения от плоскостей (002), наблюдаемая для всех образцов, является следствием присутствия одновременно нескольких фаз углерода (в виде слабоупорядоченных нафтено-ароматических и ароматических структур, а также пакетов ламелей из плоских полиароматических молекул) с разными расстояниями между ламелями (d_{002}) различной дисперсности.

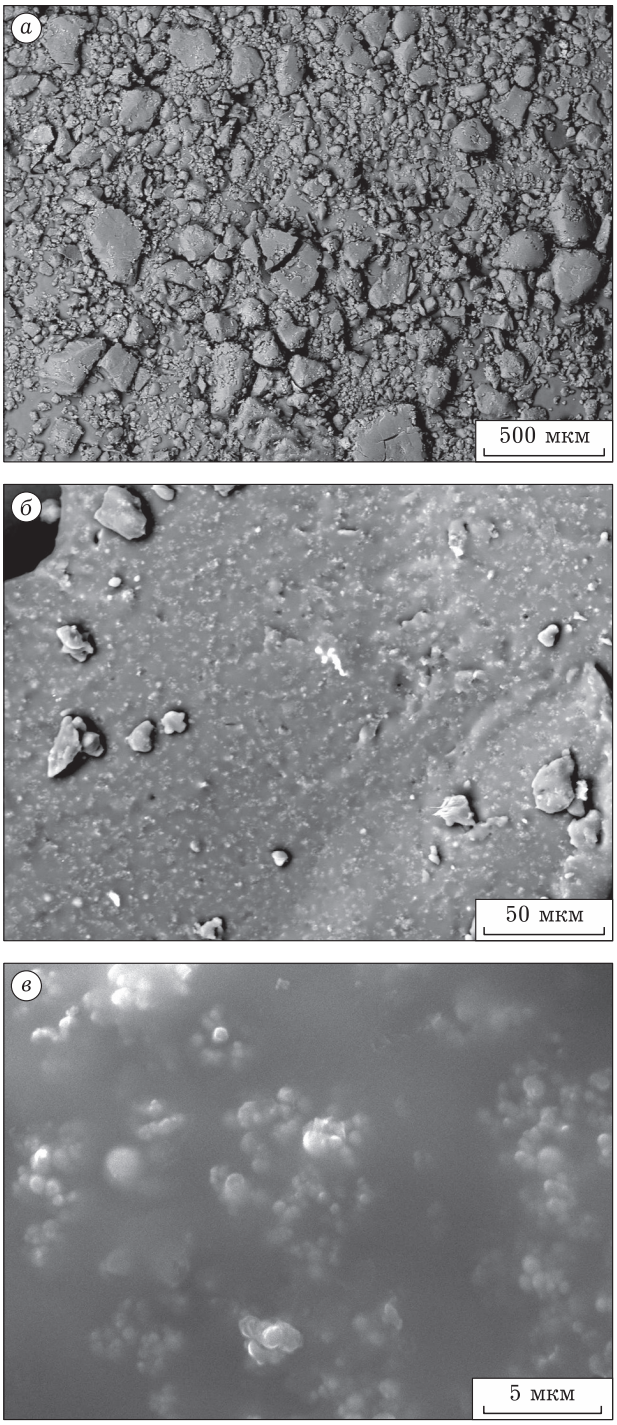

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц каменноугольного пека, полученные в отраженных электронах при различных увеличениях.

Результаты оценки структурных параметров исследуемых образцов представлены в табл. 1. Величины размеров пакетов, формируемых ламелями в процессе структурирования, в по-

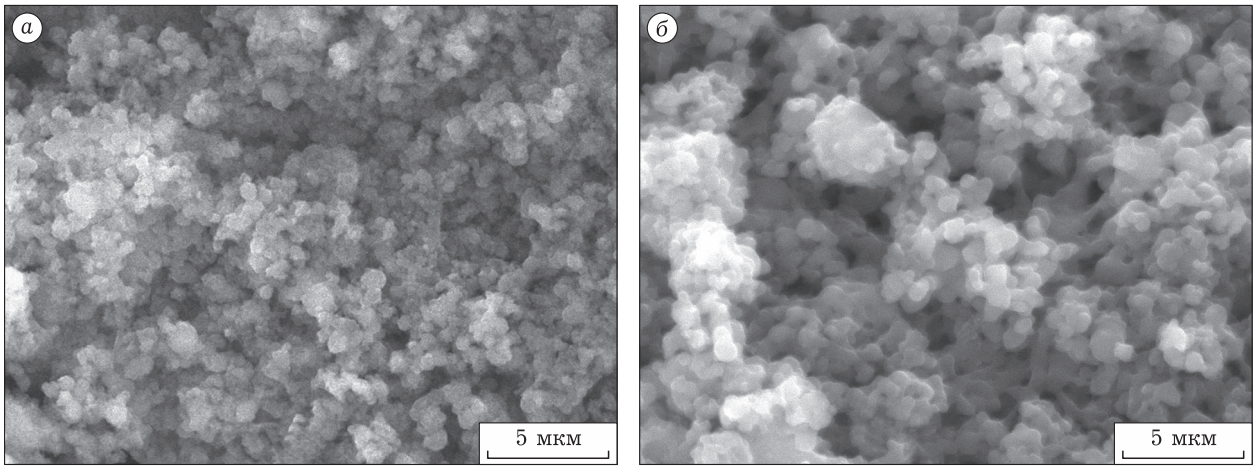

Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения α-фракции каменноугольного пека: исходный порошок (*а*); после нагрева до 1200 °С (*б*).

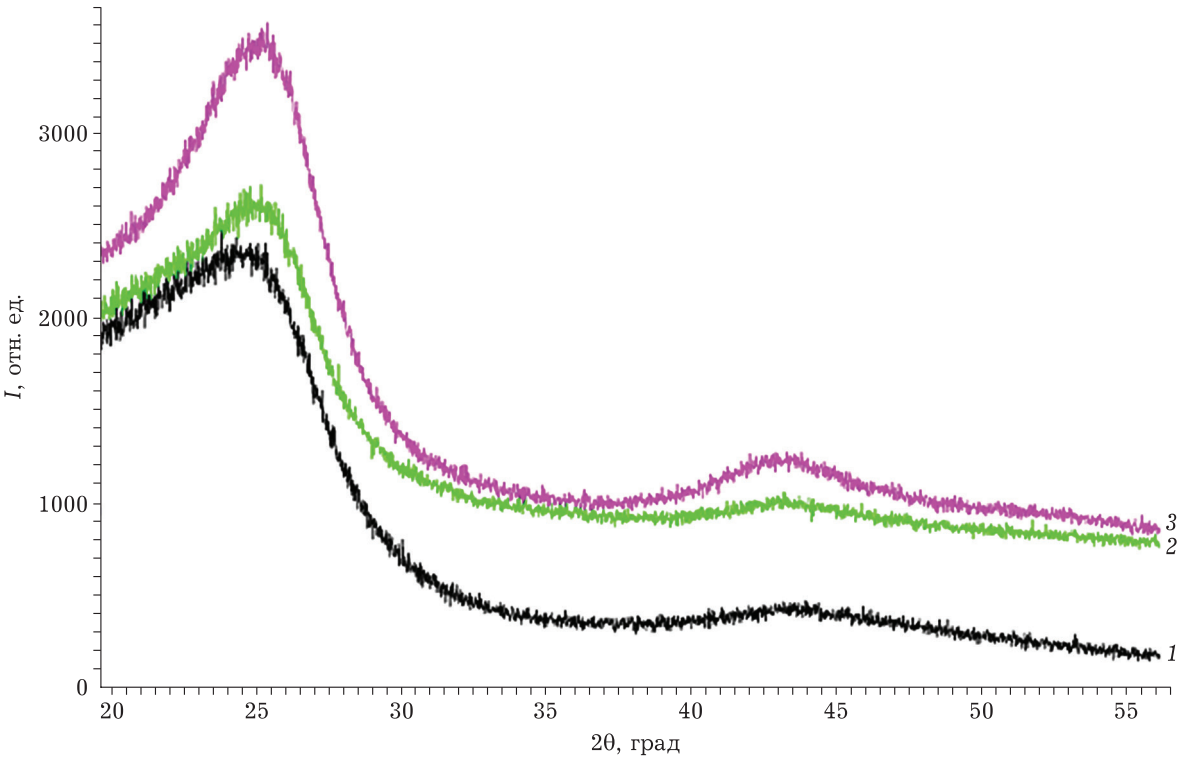

Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма исследуемых образцов: *1* – каменноугольный пек (КУП); *2* – α-фракция КУП исходная; *3* – α-фракция КУП после высокотемпературной обработки при 1200 °С.

перечном направлении (L_c) в образцах α-фракции на ~25 % больше, чем в образцах КУП. В продольном направлении размеры этих пакетов (L_a) меняются более значительно – возрастают на ~50 % при переходе от КУП к α-фракции. Величина среднего расстояние между ламелями d_{002} в исследуемых образцах КУП значительно больше, чем для графита (3.35 Å) [33]; в образцах α-фракции выявлено присутствие промежуточной графитоподобной фазы [36] с расстоянием между ламелями ~3.49 Å.

Как видно из рис. 4, для карбонизата α-фракции КУП после нагрева до 1200 °С наблюдается смещение максимума (002) в область бóльших углов, при этом полуширина регистрируемых профилей рефлексов отражения от соответствующих плоскостей не изменяется. Следовательно, в результате высокотемпературной обработки

ТАБЛИЦА 1

Рентгеноструктурные параметры исследуемых образцов

Структурный параметр	КУП		α-Фракция КУП (исходная)		α-Фракция КУП (1200 °С)	
	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2
d_{002}, Å	4.01	3.52	3.86	3.49	3.62	3.46
L_c, Å	10	18	12	23	11	25
Относительное содержание фазы, %	64	36	65	35	63	37
N, шт.	4	6	4	8	4	8
L_a, Å	20	46	21	63	20	61

Примечание. d_{002} – межплоскостное расстояние; L_c – толщина пакета ламелей; L_a – размер ламелей; N – число ламелей в пакете; КУП – каменноугольный пек.

α-фракции КУП происходит уплотнение пакетов α-фракции (3.46 Å), при этом среднее число ламелей N, образующих один пакет, практически не изменяется. Таким образом, в исследуемых образцах КУП формируется турбостратная структура углерода, а в α-фракции – промежуточная графитоподобная фаза, представленная пакетами плоских полиароматических молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе комплексом методов СЭМ, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа проведено исследование морфологии и структуры углеродного каркаса в ряду: КУП – α-фракция КУП – карбонизат α-фракции КУП после нагрева до 1200 °С. На основании полученных в работе данных процесс формирования мезофазы можно описать следующим образом. Двухмерные структуры углеродной изотропной мезофазы КУС в результате потери боковых связей в процессе дистилляции становятся более подвижными и начинают упорядочиваться в трехмерные пакеты (кристаллиты). Возможно, структура мезофазы подобна структуре пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двухмерной плоскости конденсированных ароматических колец. Кольца связаны в полимере боковыми углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную часть. Избыток свободной энергии обусловливает самопроизвольный переход в более устойчивое состояние двух- и трехмерной упорядоченности. Последующее нагревание ускоряет процессы упорядочивания. Продукты деструкции боковых цепей выделяются в газовую фазу в виде летучих веществ. Двухмерные плоскости формируют пакеты параллельных слоев, и далее системы пакетов приобретают наиболее выгодную энергетически форму, образуя микросферы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, https://rscf.ru/project/22-13-00042/.

Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования (КемЦКП) ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene // Fuel Process. Technol. 2008. Vol. 89, No. 12. P. 1436–1441.

2 Yuan G., Li X., Xiong X., Dong Z., Westwood A., Li B., Ye C., Ma G., Cui Z., Cong Y., Zhang J., Li Y. A comprehensive study on the oxidative stabilization of mesophase pitch-based tape-shaped thick fibers with oxygen // Carbon. 2017. Vol. 115. P. 59–76.

3 Rong J., Yu X., Fan Z., Feng Z., Wang X., Zhan Z. Nanostructure of mesophase pitch-based graphite in the matrix of C/C composite // Mater. Lett. 2019. Vol. 234. P. 364–367.

4 Barreda D., Pérez-Mas A. M., Silvestre-Albero A., Casco M. E., Rudić S., Herdes C., Müller E. A., Blanco C., Santamaria R., Silvestre-Albero J., Rodríguez-Reinoso F. Unusual flexibility of mesophase pitch-derived carbon materials: An approach to the synthesis of graphene // Carbon. 2017. Vol. 115. P. 539–545.

5 Zhang J., Xu T., Cong Y., Zhang Y., Li X., Dong Z., Li Y., Yuan G., Zhang J., Cui Z. Improved rate performance and cycling stability of graphitized mesoporous carbon as anode materials for lithium-ion batteries // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 54, No. 1. P. 648–658.

6 Hernández-Ibáñez N., Montiel V., Molina-Jordá J. M., Iniesta J. Fabrication, characterization and electrochemical response of pitch-derived open-pore carbon foams as electrodes // J. Appl. Electrochem. 2018. Vol. 48, No. 3. P. 329–342.

7 Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Колмыков Р. П., Руссаков Д. М. Получение пленок гексан-нерастворимых асфальтенов из каменноугольного пека // Кокс и химия. 2018. No. 2. С. 47–52.

8 Созинов С. А., Попова А. Н., Сотникова Л. В., Лырщиков С. Ю., Дудникова Ю. Н. Прекурсоры для синтеза углеграфитовых материалов из каменноугольного пека // Кокс и химия. 2020. No. 11. С. 39–47.

9 Барнаков Ч. Н., Хохлова Г. П., Попова А. Н., Романенко А. И. Электропроводность углеродных материалов на основе каменноугольного пека с добавками пенографитов // Кокс и химия. 2018. No. 5. С. 30–34.

10 Mochida I., Korai Y., Ku C.-H., Watanabe F., Sakai Y. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch // Carbon. 2000. Vol. 38, No. 2. P. 305–328.
11 Мухамедзянова А. А., Абдуллин М. И., Мухамедзянов А. Т, Гимаев Р. Н. Кинетика образования мезофазы при термополиконденсации высокоароматизированных нефтяных остатков // Вестн. Башкирского ун-та. 2012. Т. 17, № 4. С. 1721–1725.
12 Скрипченко Г. Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов // Химия твердого топлива. 2009. № 6. С. 7–14.
13 Скрипченко Г. Б. Результаты основных исследований в институте горючих ископаемых по разработке научных основ технологии углеграфитовых материалов // Химия твердого топлива. 2005. № 1. С. 61–75.
14 Guo J., Li X., Xu H., Zhu H., Li B., Westwood A. Molecular structure control in mesophase pitch *via* co-carbonization of coal tar pitch and petroleum pitch for production of carbon fibers with both high mechanical properties and thermal conductivity // Energy Fuels. 2020. Vol. 34, No. 5. P. 6474–6482.
15 Pérez M., Granda M., Santamaría R., Morgan T., Menéndez R. A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch // Fuel. 2004. Vol. 83, No. 9. P. 1257–1265.
16 Machnikowski J., Machnikowska H., Brzozowska T., Zieliński J. Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2002. Vol. 65, No. 2. P. 147–160.
17 Grzyb B., Machnikowski J., Weber J. V., Koch A., Heintz O. Mechanism of co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyacrylonitrile // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. Vol. 67, No. 1. P. 77–93.
18 Yudin V. E., Goykhman M. Ya., Balik K., Glogar P., Polivka P., Gubanova G. N., Kudryavtsev V. V. Carbon/carbon composites based on a polyimide matrix with coal tar pitch // Carbon. 2002. Vol. 40, No. 9. P. 1427–1433.
19 Vix-Guterl C., Shah S., Dentzer J., Ehrburger P., Manocha L. M., Patel M., Manocha S. Carbon/carbon composites with heat-treated pitches: II. Development of porosity in composites // Carbon. 2001. Vol. 39, No. 5. P. 673–683.
20 Mohammad M. S., Ali K. S., Amir M., Fatollah M. The effect of modification of matrix on densification efficiency of pitch based carbon composites // J. Coal Sci. Eng. (China). 2010. No. 16. P. 408–414.
21 Chen S., Xie S., Fan C., Guo J., Li X. Microstructure and performance of carbonization products of component from soft coal pitch // J. Saudi Chem. Soc. 2018. Vol. 22, No. 3. P. 316–321.
22 Shi H., Reimers J. N., Dahn J. R. Structure-refinement program for disordered carbon // J. Appl. Cryst. 1993. Vol. 26, No. 6. P. 827–836.
23 Miyajima N., Akatsu T., Ikoma T., Ito O., Rand B., Tanabe Y. A role of charge-transfer, complex with iodine in the modification of coal tar pitch // Carbon. 2000. Vol. 38, No. 13. P. 1831–1838.
24 Gabdulkhakov R. R., Rudko V. A., Pyagay I. N. Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review) // Fuel. 2022. Vol. 310, Part A. Art. 122265.
25 Wang Z., Wang Y., Niu Z., Shen J., Niu Y., Zhao W. Structural evaluation of coal tar pitch by multiple techniques // Petroleum Chemistry. 2021. Vol. 61, No. 1. P. 52–59.
26 Hu C., Chu H., Zhu Y., Xu Y., Cheng J., Gao L., Lai S., Zhao X. Differences and correlations between microstructure and macroscopic properties of mesophase cokes derived from the components of high temperature coal tar pitch // Fuel. 2022. Vol. 310, Part A. Art. 122330.
27 Xu L., Wang X., Yang T., Chi Y., Song Y., Song H., Liu Z. Formation of mesophase from the components of high temperature coal tar pitch // Carbon. 2021. Vol. 174. P. 759.
28 Xiong Z., Syed-Hassan S. S., Hu X., Guo J., Qiu J., Zhao X., Su S., Hu S., Wang Y., Xiang J. Pyrolysis of the aromatic-poor and aromatic-rich fractions of bio-oil: Characterization of coke structure and elucidation of coke formation mechanism // Appl. Energy. 2019. Vol. 239. P. 981–990.
29 Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Хицова Л. М. Исследование продуктов термической деструкции гексаннерастворимых асфальтенов каменноугольного пека // Кокс и химия. 2018. № 11. С. 29–35.
30 Исмагилов З. Р., Созинов С. А., Попова А. Н., Запорин В. П. Комплексное исследование игольчатых коксов методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии // Кокс и химия. 2019. № 4. С. 10–18.
31 Inagaki M., Shiraishi M. The evaluation of graphitization degree // Carbon Tech. 1951. Vol. 5. P. 165–175.
32 Чистяков А. Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол: Учеб. пособие для вузов. Челябинск: Металлургия, 1990. 160 с.
33 Manocha L. M., Patel M., Manocha S. M., Vix-Guterl C., Ehrburger P. Carbon/carbon composites with heat-treated pitches: I. Effect of treatment in air on the physical characteristics of coal tar pitches and the carbon matrix derived therefrom // Carbon. 2001. Vol. 39, No. 5. P. 663–671.
34 ICDD, PDF-2 2011 (Database) / Dr. Surya Kalakkodu (Ed.). International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
35 Попова А. Н. Оценка кристаллографических параметров структурированных углеродных материалов на примере графита методом рентгеновской дифракции // Кокс и химия. 2017. № 9. С. 32–36.
36 Barnakov Ch. N., Khokhlova G. P., Popova A. N., Sozinov S. A., Ismagilov Z. R. X-ray diffraction technique: Structure determination of carbonaceous materials (review) // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, No. 4. С. 569–576.