

УДК 662.764

КАРБОНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОВ В СРЕДЕ АРГОНА И ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛЕЗА

© 2023 г. А. Н. Лопанов^{1,*}, Е. А. Фанина^{1,**}

¹ ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
308012 Белгород, Россия

*e-mail: alopанov@yandex.ru

**e-mail: evgenia-@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

Проведены исследования карбонизации углеводов – глюкозы, сахарозы, крахмала в среде инертного газа аргона и под действием добавок хлоридов кальция и железа (III). Установлено, что добавление хлоридов кальция и железа (III) оказывает своеобразное каталитическое воздействие на процесс карбонизации. Получение углерода можно проводить при более низких температурах до 200°C. В традиционных методах синтеза при разложении углеводов карбонизация происходит при температурах 300–800°C. Выявлено, что процесс получения углерода сопровождается выделением теплоты, что подтверждено термодинамическими расчетами химической реакции получения углерода и экспериментальными исследованиями карбонизации углеводов методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Наблюдали закономерное снижение выхода углерода по сравнению с максимальным, теоретически возможным в ряду: глюкоза > сахароза > крахмал. Установлено, что углерод, полученный при карбонизации углеводов под воздействием хлоридов кальция и железа, обладает теплотой сгорания, достигающей 34 МДж/кг и более, что обусловлено наличием структурных фрагментов, не занимающих энергетически выгодных положений по сравнению со структурой графита. Наличие структурных фрагментов углерода установлено методом рентгеновского фазового анализа порошковых дифрактограмм.

Ключевые слова: карбонизация, глюкоза, сахароза, крахмал, углерод, дифференциально-сканирующая калориметрия, хлорид кальция, хлорид железа (III), рентгеновский фазовый анализ порошковых дифрактограмм

DOI: 10.31857/S002311772301005X, EDN: IOYLPX

ВВЕДЕНИЕ

Исследования процессов образования углерода из различных органических веществ актуальны по нескольким причинам. Так, несмотря на фундаментальные работы в области генезиса ископаемых углей, проведенные еще в XX веке [1], многие проблемы по выяснению природы химических реакций, обуславливающих формирование генетического ряда углей, остаются дискуссионными или носят характер гипотез [2]. Достаточно сложно установить влияние примесей неорганических веществ на термодинамические свойства ископаемых углей – энтальпию сгорания, расчеты температур горения угольного топлива в зависимости от химического состава, зольности и распределения примесей по фракционному составу угольной пыли [3]. Технологии сорбентов на основе сферических углеродных частиц из углеводов привлекают все большее внимание исследователей благодаря своей пористой структу-

ре. Более того, химическая стабильность позволяет применять углеродные сферы в конденсаторах высокой емкости (суперконденсаторы), носителях катализаторов. Указанные технологии могут быть реализованы путем карбонизации углеводов при повышенной температуре или путем гидротермальной карбонизации.

Для получения углеродных частиц, имеющих различные геометрические формы, применяли несколько методов синтеза, которые можно классифицировать по признакам реализации процесса, такие, как метод осаждения углерода из паровой фазы, метод матричных шаблонов (формирование сферы внутри полости определенной геометрической формы), пиролиз углеводородов. Наибольшее распространение получил метод гидротермальной карбонизации углеводов, позволяющий получать углерод при относительно невысоких температурах и контролировать размер углеродных частиц [4, 5]. Обзоры по гидро-

Таблица 1. Условия гидротермальной карбонизации углеводов

Углеводы	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Средний размер углеродных частиц, мкм
Глюкоза	180	4	0.1–0.2
Глюкоза	190	4	~0.35
Смесь глюкозы, сахарозы, крахмала	170	–	0.4–0.6
Глюкоза	500	12	1–2
Глюкоза	160	6	0.1–0.2
Сахароза	190	5	1–5
Крахмал	600	12	~2

термальной карбонизации углеводов представлены в работе [6].

Для получения углеродных сфер различные углеводы часто являются исходными материалами, поскольку они достаточно дешевы, а продукты синтеза имеют однородную химическую структуру. Углеводы из полисахаридов на основе гексоз (амилопектин, крахмал) можно путем гидролиза довести до глюкозы.

Установлено, что при гидротермальной карбонизации глюкозы образуются углеродные частицы преимущественно сферической формы [7]. Газовая фаза на 70–90% состояла из оксида углерода (IV) с примесями угарного газа. В воде обнаружены различные органические соединения, в том числе, производные фурфурола, фенола, леволиновой кислоты, дигидроксиацетона [8–10].

По структуре ядро частиц состояло из атомов углерода с включениями фурановых соединений, имеющих полимерную структуру. На поверхности обнаружены функциональные группы, содержащие кислород – карбоксильные, карбонильные, лактонные. Наличие примесей обуславливало небольшую площадь поверхности, не превышающую 10 м²/г.

Для увеличения удельной поверхности углеродных частиц, полученных из глюкозы, удаления поверхностных функциональных групп, проводили термическую обработку при 1000°С [11]. Удельная поверхность увеличивалась до 400 м²/г, а содержание углерода возрастало до 80–85 мас. %.

При подобных условиях гидротермального синтеза диаметры углеродных микросфер зависели от строения используемых углеводов. Средний диаметр углеродных микросфер, полученных из разных углеводов, имел следующую последовательность: сахароза > крахмал > глюкоза. Углеродистые материалы, полученные из углеводов на основе пентоз, имеют морфологические отличия от материалов на основе гексоз. Фурфурол был основным продуктом дегидратации сахаридов на основе пентоз, в то время как основным продуктом дегидратации сахаридов на основе гексоз бы-

ли органические кислоты и вещества, имеющие структуры конденсации фурфурола, а также органические кислоты различной природы и строения.

Образование кислот в процессе гидротермальной карбонизации обуславливает снижение кислотности среды, увеличивая скорость карбонизации углеводов.

Суммируя проведенные исследования [6], обобщим условия синтеза углеродных частиц из углеводов (табл. 1).

Многие исследователи для получения углеродных материалов применяют гидроксиды щелочных металлов, но температура процесса достаточно высока и достигает 700–800°С. Так, из антрацита был получен углерод с удельной поверхностью порядка 3000 м²/г, средним диаметром пор 1.98–3.00 нм [12], графеновые пластины из графита с удельной поверхностью 2400–3100 м²/г и диаметром мезопор 4 нм [13]. Путем пиролиза при высокой температуре из сахарозы на матрице из кремнезема получен пористый углеродный материал [14].

Расчеты энтальпии распада углеводов на углерод и воду показали, что реакции образования углерода при определенных условиях могут протекать самопроизвольно – энтальпия процессов меньше нуля. Величина энтальпии в стандартных условиях при самопроизвольном распаде сахарозы, глюкозы, на углерод (графит) и воду (жидкость) (равна –919.13 (–2.6852); –443.89 (–2.464) кДж/моль (МДж/кг) соответственно. В действительности, такое количество теплоты в реальных условиях не выделяется – выход при карбонизации углеводов достигает 50–60 мас. %, а процесс протекает через ряд последовательных маршрутов с образованием различных веществ.

Таким образом, несмотря на установление закономерностей гидротермальной карбонизации углеводов, таких как температура, время синтеза, размер углеродных частиц в зависимости от природы углевода, наличие примесей, образующихся в результате побочных процессов, многие про-

блемы образования углерода остаются не выясненными. Прежде всего, это установление механизма реакций, протекающих под воздействием температур и веществ, обладающих дегидратирующей способностью, например, таких солей, как хлориды кальция и железа. Обращается большое внимание на действие ионов железа (III) в химических превращениях органических соединений различного строения [15, 16], но структуры переходных комплексов не доказаны или носят дискуссионный характер. Указанная проблема касается не только установления природы реакций при гидротермальной карбонизации углеводов, но и других органических веществ различного строения, имеющих общую брутто-формулу $C_n(H_2O)_m$. Например, это могут быть такие вещества, как формальдегид – $C(H_2O)$, уксусная кислота – $C_2(H_2O)_2$ и другие. Процесс карбонизации указанных соединений можно свести к отщеплению воды и образованию различных форм углерода, поэтому наличие дегидратирующих соединений, обладающих своеобразным каталитическим действием в процессе синтеза углерода, важно.

Цель работы – установить закономерности получения углерода из углеводов – глюкозы, сахарозы, крахмала в среде инертного газа – аргона и под действием хлоридов кальция и железа (III), обладающих дегидратирующими, каталитическими свойствами. Установление указанных закономерностей позволит не только выявить влияние примесей, присутствующих в угольном веществе, на процесс генезиса углей, а также реализовать технологические принципы синтеза различных форм углерода в различных областях промышленности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. АППАРАТУРА

В качестве объектов исследования использовали *D*-глюкозу, *DL*(+)-сахарозу квалификации ч.д.а., пищевой картофельный крахмал (ГОСТ Р 53876-2010). В образцы глюкозы в качестве внутреннего стандарта, позволяющего осуществлять дополнительную калибровку тепловых эффектов, добавляли 10 мас. % воды. Порошковые дифрактограммы образцов представлены на рис. 1. Согласно проведенному фазовому анализу, глюкоза, сахароза имеют характерное кристаллическое строение с выраженными рефлексами. Метод анализа порошковых дифрактограмм позволяет установить кристаллические структуры углеводов с различным соотношением стереоизомеров. Для крахмала характерно наличие нерегулярных структурных фрагментов с широким гало. В качестве солей применяли обезвоженный хлорид кальция ($CaCl_2$), хлорид железа (III) – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Термический анализ (ДСК) проводили с помощью синхронного анализатора “*STA 449 FI Jupiter*”. Чувствительность прибора по гравиметрии (ТГ) составляла 0.025 мкг. Измерения проводили в атмосфере аргона в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости нагрева образцов 10 град/мин. Проводили коррекцию полученных кривых по ДСК и ТГ. При проведении коррекции в держателе образца находился тигель без вещества.

Теплоты сгорания определяли путем сжигания образцов углерода в атмосфере кислорода с помощью калориметра “*C 2000 BASIC*”. Прибор снабжен газоанализатором оксида углерода (IV).

Изучение строения кристаллической решетки исходных веществ и углеродных материалов проводили с использованием дифрактометра “*ДРОН-3*” по методу порошковых дифрактограмм (метод Дебая–Шерера) в интервале двойных углов 4–56°. Обработка результатов производилась с помощью ЭВМ и программного обеспечения “*DifWin 1, PDWin*”, пакета программ “*Crystallographica*”.

Общее содержание углерода определяли по количеству оксида углерода (IV), выделившегося при сжигании образцов.

Углеводы смешивали с солями в определенных пропорциях, синтез углерода проводили в стальном реакторе из нержавеющей стали без доступа воздуха в изотермических условиях. Реактор снабжен устройством для отвода газообразных продуктов.

Для удаления примесей образцы полученного углерода обрабатывали при нагревании концентрированной соляной кислотой, суспензию отделяли от кислоты, промывали водой и 30% раствором щелочи (KOH). Полученный углерод отмывали в дистиллированной воде до нейтрального значения pH.

Полноту удаления примесей контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа “*Tescan Mira 3 LMU*”. Общее содержание углерода в полученных образцах составляло 76–93 мас. %. Средний диаметр частиц углерода составлял 0.5–7 мкм, насыпная плотность сухих образцов варьировалась от 0.09 до 0.2 г/см³. Образцы имели не регулярную структуру с большим количеством макро- и микропор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены кривые ДСК глюкозы, сахарозы, крахмала в среде аргона при нагревании до температуры 900°C. Необходимо отметить, что исследование по термолизу углеводов как в среде инертного газа, так и на воздухе проводили неоднократно [17–19]. Термограммы не всегда снимали в режиме дифференциально-ска-

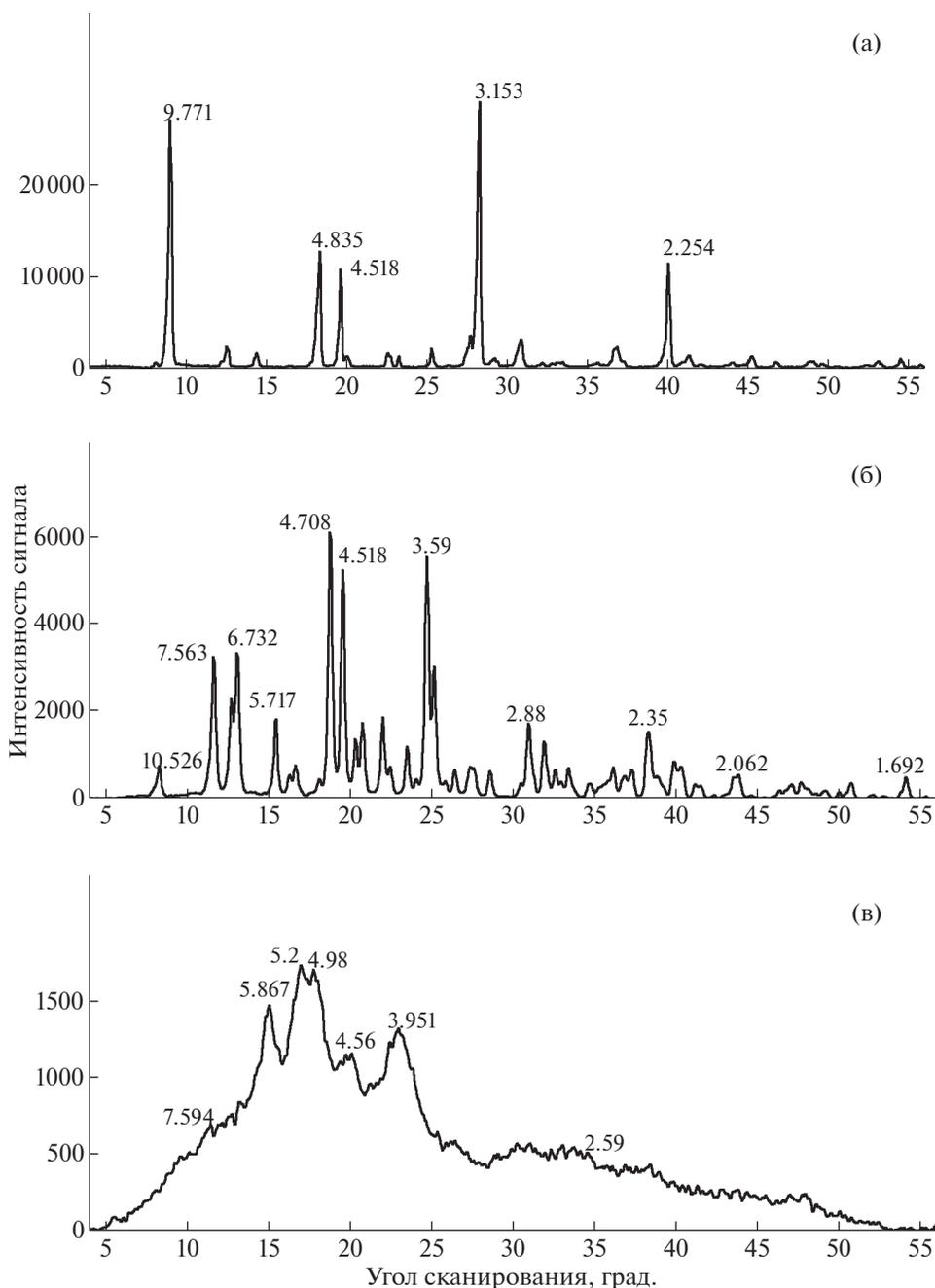


Рис. 1. Порошковые рентгеновские диффрактограммы: глюкозы (а); сахарозы (б); крахмала (в).

нирующей калориметрии, поэтому тепловые эффекты маскируются изменениями теплоемкости химических реакций. Кроме того, в указанных работах не представлены данные по стереоизомерам, входящих в кристаллические структуры веществ. Параметры кристаллов можно установить по спектрам РФА.

В данной работе в области температур 25–270°C кривые ДСК глюкозы имеют три характерных эндотермических эффекта, имеющих максимумы при 96; 163; 220°C. Эндотермический эф-

фект при 96°C сопровождается потерей массы 10%, что обусловлено удалением влаги, входящей в кристаллическую структуру глюкозы. Потери массы в области температуры 163°C не происходит, поэтому наиболее вероятное объяснение указанного эффекта обусловлено плавлением глюкозы и началом процесса карамелизации.

Разложение глюкозы, сопровождающееся потерей массы, наблюдали в области температур 200–300°C – максимум эндотермического эффекта при 220°C. Вероятно, что в этой области

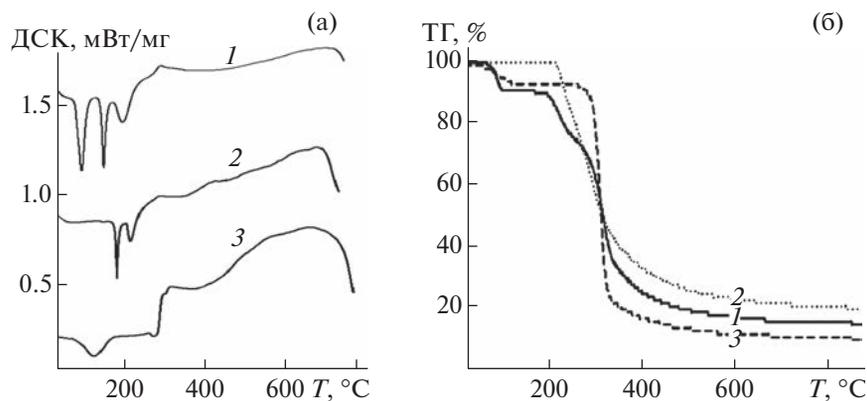


Рис. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (а) и потери массы (б) при термическом анализе глюкозы (1), сахарозы (2), крахмала (3) в аргоне.

происходит удаление органической фазы с незначительным количеством воды – потеря массы составляет 14%. Карбонизация глюкозы происходит при температурах 300–820°C – этот процесс сопровождается выделением теплоты и имеет максимум в области 337°C. Если исключить содержание влаги, то общая потеря массы при нагреве образца в среде аргона составляет 74 мас. %. Таким образом, при термическом нагреве глюкозы в среде инертного газа – аргона выход углерода не превышает 65 мас. % от теоретически возможного.

На кривых ДСК сахарозы наблюдали два эндотермических эффекта при температурах 188; 233°C; широкое гало экзотермического эффекта в области 300–840°C. Объяснение указанных эффектов связано с образованием карамели сахарозы (начало карамелизации 188°C), разложением сахарозы, сопровождающееся потерей массы в области температур 220–300°C. Собственно карбонизация сахарозы с образованием основной массы воды и углерода происходит при темпера-

турах 300–840°C. Так же как в случае глюкозы, этот процесс является экзотермическим. Указанные явления подтверждены расчетом энтальпии разложения углеводов на углерод и воду (табл. 2). Суммарный выход углерода при разложении сахарозы не превышает 50 мас. % от теоретически возможного.

На кривых ДСК крахмала эндотермические эффекты не выражены, сглажены, а максимумы эффектов смещены в область более высоких температур. При 95°C происходит удаление влаги, 282°C – эндотермический эффект без потери массы, подобный образованию карамели. Далее следует широкое гало разложения крахмала на воду и органические вещества, сопровождающиеся пиками экзотермических эффектов при 318; 338; 760°C. Выход по углероду составляет 29 мас. %.

Таким образом, при карбонизации углеводов в среде инертного газа – аргона наблюдали закономерное снижение выхода по углероду в ряду: глюкоза > сахароза > крахмал (65, 50, 29 мас. % соответственно). Вероятно, это обусловлено жестки-

Таблица 2. Энтальпия распада углеводов, формальдегида и уксусной кислоты на углерод и воду

Вещество	Формальная схема реакции	Энтальпия реакции, ΔH_{298}^0 , кДж/моль (МДж/кг)
D-сахароза	$C_{12}(H_2O)_{11} = 12C + 11H_2O_{ж}$	–919.13 (–2.6852)
D-сахароза	$C_{12}(H_2O)_{11} = 12C + 11H_2O_{п}$	–435.02 (–1.2709)
D-глюкоза	$C_6(H_2O)_6 = 6C + 6H_2O_{ж}$	–443.89 (–2.464)
D-глюкоза	$C_6(H_2O)_6 = 6C + 6H_2O_{п}$	–179.92 (–0.9987)
Формальдегид	$CH_2O = C + H_2O_{ж}$	–169.93 (–5.659)
Формальдегид	$CH_2O = C + H_2O_{п}$	–125.92 (–4.193)
Уксусная кислота	$C_2(H_2O)_2 = 2C + 2H_2O_{ж}$	–87.57 (–1.458)
Уксусная кислота	$C_2(H_2O)_2 = 2C + 2H_2O_{п}$	–0.45 (–0.007)

Примечание. Ж – жидкость; п – пар.

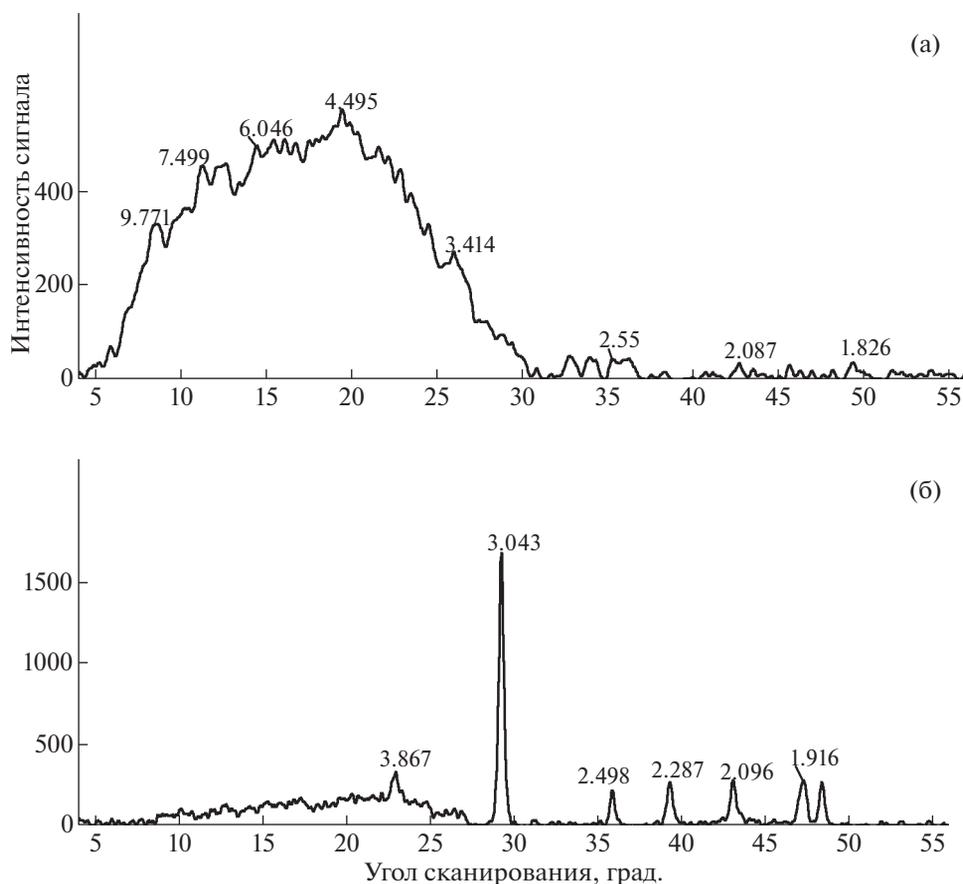


Рис. 3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы углерода из сахарозы с добавками хлоридов кальция (а) и железа (б).

ми условиями течения химических реакций карбонизации — более высокой температурой по данному ряду веществ.

Добавление хлорида кальция оказывало своеобразное каталитическое воздействие на процесс образования углерода (табл. 2). В сопоставимых условиях синтеза (200°C , время синтеза 1 ч) при содержании в смеси хлорида кальция порядка 10% массовая доля углерода в полученных образцах не превышала 0.76–0.78, а энтальпия сгорания равна $-24\dots-27$ МДж/кг (энтальпия сгорания графита равна -32.79 МДж/кг [16]). Выход углерода от теоретически возможной величины не превышает 18–25%, а в случае крахмала при указанной температуре в атмосфере аргона карбонизация не происходит (рис. 2). Указанные факты позволяют сделать предположение, что в структурные фрагменты углерода входят продукты разложения углевода, имеющие органическую природу. На кривой рентгеновского фазового анализа наблюдали широкое гало, характерное для не регулярной структуры углерода (рис. 3, а). Содержание хлорида кальция 80 мас. % способствовало увеличению содержания углерода, выход в процессе синтеза увеличивался, наблюда-

ли увеличение по модулю энтальпии сгорания до 28 МДж/кг.

Эффективными своеобразными катализаторами карбонизации углевода являлись добавки хлорида железа (III) (табл. 3).

Содержание хлоридов кальция, железа 10–80; 5–30 мас. %, сравнение выхода углерода от теоретически возможной величины позволяет высказать предположение, что действие указанных веществ является комбинированным — дегидратирующим, воздействием, подобным катализу. Например, наличие 5 мас. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что в пересчете на содержание железа 1 мас. % не позволяет высказать предположение о стехиометрических процессах получения углерода из углеводов. Подобные закономерности можно установить и для хлорида кальция.

Так, в сопоставимых условиях синтеза углерода (200°C , время синтеза 1 ч), по сравнению с добавками хлорида кальция, наблюдали более высокий выход углерода и высокие теплоты сгорания, достигающие 34 МДж/кг. Образцы углерода обладали высокой удельной электрической проводимостью, характерной для антрацитов [20]. От-

Таблица 3. Карбонизация углеводов с добавками хлорида кальция

Углеводы	Хлорид кальция, мас. %	Содержание углерода, мас. %	Выход от теоретически возможного, %	Энтальпия сгорания, $-\Delta H$, МДж/кг
Глюкоза	10	76	25	26
Глюкоза	80	88	69	27
Сахароза	10	78	18	24
Сахароза	80	90	70	28
Крахмал	10	—	—	—
Крахмал	80	76	13	26

Таблица 4. Карбонизация углеводов с добавками хлорида железа (III)

Углеводы	Хлорид железа (III), мас. %	Содержание углерода, мас. %	Выход от теоретически возможного, %	Энтальпия сгорания, $-\Delta H$, МДж/кг
Глюкоза	5	89	38	31
Глюкоза	30	91	77	32
Сахароза	5	88	43	31
Сахароза	30	93	75	34
Крахмал	5	79	31	29
Крахмал	30	85	65	31

носителем высокие теплоты сгорания обусловлены тем, что структурные фрагменты углерода не занимают энергетически выгодные положения по сравнению со структурой графита. Согласно современным представлениям расстояния между углеродными сетками в структуре графита равны 3.35, а расстояние между атомами углерода 1.43 Å [21]. Используя программы “*PDWin*”, “*Crystallographica*”, определили, что в полученных образцах углерода расстояние между углеродными сетками равны 3.043 Å, а атомы углерода не занимают энергетически выгодное состояние (1.43 Å), (рис. 3, б). Добавки хлорида железа (III) оказались настолько эффективны, что получение углеродных материалов можно было проводить при температуре 30°C, но время синтеза углерода увеличивается до 720 ч. Теплоты сгорания образцов углерода, полученных при температуре 30°C, достигает 37 МДж/кг.

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности синтеза углерода из углеводов — глюкозы, сахарозы, крахмала в среде инертного газа аргона и под действием добавок хлоридов кальция и железа (III), заключающиеся в том, что добавки оказывают каталитическое воздействие на процесс карбонизации — получение углерода можно проводить при более низких температурах, происходит увеличение выхода полезного продукта.

2. Карбонизация глюкозы, сахарозы, крахмала в атмосфере аргона происходит при температурах 300–800°C. Процесс сопровождается выделением теплоты, что подтверждено термодинамическими расчетами химической реакции получения углерода и экспериментальными исследованиями карбонизации углеводов методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

3. При карбонизации углеводов в среде инертного газа — аргона наблюдали закономерное снижение выхода в ряду: глюкоза > сахароза > крахмал.

4. Установлено, что углерод, полученный при карбонизации углеводов под воздействием хлоридов кальция и железа, обладает теплотой сгорания, достигающей 34 МДж/кг и более, что обусловлено наличием структурных фрагментов, не занимающих энергетически выгодных положений по сравнению со структурой графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кухаренко Т.А.* Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. 328 с.
2. *Кусов Б.Р.* Генезис некоторых углеродсодержащих полезных ископаемых (От метана до алмаза): Монография. Издание второе, дополненное. Владикавказ: ИПО СОИГСИ, 2011. 195 с.
3. *Charon O., Kang S.G., Sarofm A.F., Beer J.M.* Variation in coal composition. Текст: электронный. Сайт: “InternetArchive”. URL: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprintarchive/Files/Volumes/Vol. 34-2.pdf>. (дата обращения: 9.02.2022).

4. *Titirici M.M., Antonietti M.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 1. P. 103.
5. *Chen J., Lang Z., Xu Q., Hu B., Fu J., Chen Z., Zhang J.* // ACS Sustainable Chem. Engng. 2013. V. 1. № 8. P. 1063.
6. *Rui L., Abolghasem S.A.* // Trends in Renewable Energy. 2015. V. 1. № 1. P. 43.
7. *Sevilla M., Fuertes A.B.* // Chemistry-A European J. 2009. V. 15. № 16. P. 4195.
8. *Funke A., Ziegler F.* // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2010. V. 4. № 2. P. 160.
9. *Baccile N., Laurent G., Babonneau F., Fayon F., Titirici M., Antonietti M.* // J. Physical. 2009. V. 113. № 22. P. 9644.
10. *Aydincak K., Yumak T., Sinag A., Esen B.* // Industri. Engng Chem. Res. 2012. V. 51. № 26. P. 9145.
11. *Wang Q., Li H., Chen L., Huang X.* // Carbon. 2001. V. 39. № 14. P. 2211.
12. *Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н.* // Журн. Сиб. фед. ун-та. 2014. Т. 7. № 1. С. 42.
13. *Zhu Y., Murali S., Stoller M., Stoller K., Ganesh J., Weiwei C., Ferreira P., Pirkle A., Wallace R., Cychosz K., Thommes M., Su D., Stach E., Ruoff R.* // Science. 2011. V. 332. № 6037. P. 1537.
14. *Xia K., Gao Q., Jiang J., Jhu J.* // Carbon. 2008. V. 46. P. 1718.
15. *Kanungo S.B., Mishra S.K.* // J. Thermal Anal. 1996. V. 46. P. 1487.
16. *Tran A., Williams G., Younus S., Nujhat N., Blair S., Nizkorodov S.A., Al-Abadleh H.* // Journal Environmental Science and Technology. 2017. 12 p. Текст: электронный. Сайт: "Chem.uci.edu". URL: https://www.chem.uci.edu/~nizkorod/publications/Irvine/2017_Tran_EST_iron_and_dicarboxylic_acids_SI.pdf (дата обращения: 12.07.2022).
17. *Puddington I.* // Can. J. Res. 1948. V. 26 (4). P. 415.
18. *Tomasik P., Bączkiewicz M., Wiejak S.* // Starch-Stärke. 1986. V. 38 (12). P. 410.
19. *Easton M.W., Nash J.J., Kenttämä H.I.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122 (41). P. 8071.
20. *Гальнерн В.В., Обуховский Я.М.* // ХТТ. 1973. № 2. С. 121.
21. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. М.: "Мир", 1969. 366 с.