Технологии

УДК 661.183.2, 620.181.4

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ КАРБОНИЗАЦИИИ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

© С.И. Цыганова^{*}, Е.В. Мазурова, Г.Н. Бондаренко, О.Ю. Фетисова

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: light@icct.ru

Получены пористые углеродсодержащие материалы из сосновых опилок, модифицированных FeCl₃, ZnCl₂ и H₃PO₄. Проведен сравнительный анализ их структуры и свойств при различных температурах карбонизации и последующей водной обработки, используя тепловую адсорбцию азота для определения удельной поверхности, электронную микроскопию и рентгенографический анализ. Выявлено, что в процессе нагревания образцов с H₃PO₄ формируется однородная аморфнокристаллическая структура продукта; при нагревании образцов с FeCl₃ проявляются кристаллические железосодержащие фазы, включая магнетит, а при нагревании образцов с добавкой ZnCl₂, образуются основные две фазы – аморфнокристаллическая и гексагональные кристаллиты оксида цинка, которые придают специальные свойства продуктам.

Показано, что добавка хлорида железа позволяет получить магнетит/углеродный композит с удельной поверхностью до 470 м² г⁻¹; добавка хлорида цинка в биомассу приводит к образованию оксид цинка/углерод композита с удельной поверхностью до 1900 м² г⁻¹; а добавка фосфорной кислоты приводит к полифосфатно-углеродной структуре с удельной поверхностью до 1300 м² г⁻¹. Выявлено, что пористость продукта связана главным образом с образованием водонерастворимых кристаллоподобных фрагментов в процессе карбонизации.

Ключевые слова: древесина сосны, модификаторы, карбонизация, пористый композит, структура.

Введение

Материалы растительного происхождения являются одним из основных видов сырья, используемого для получения пористых углеродных материалов, которые находят применение в качестве сорбентов, катализаторов, электродов, электроаккумуляторов и т.д. [1–5]. Причем древесина (главным образом береза) является одним из основных источников сырья в России для их производства. Хвойные же породы практически не используются для получения активных углей в промышленном масштабе, несмотря на огромное скопление опилок, особенно сосны, на деревоперерабатывающих предприятиях. Это вызвано прежде всего более высоким содержанием в них смолистых веществ в сравнении с лиственными породами, при пиролизе которых происходит забивание пор древесины смолой, и образованием плотных пробок, которые уменьшают пористость углеродного продукта. Однако химическая модификация данного сырья может позволить не только уменьшить эти недостатки, но и создать условия для синтеза пористых композиционных материалов со специальными свойствами.

В ранних работах [5–8] при изучении процесса синтеза пористых материалов из древесины березы с помощью химической активации КОН, ZnCl₂ и H₃PO₄ было установлено, что большую роль в раскрытии

Цыганова Светлана Ивановна – старший научный сотрудник лаборатории процессов синтеза и превращения углеводородов, e-mail: light@icct.ru Мазурова Елена Валентиновна – научный сотрудник, кандидат технических наук, e-mail: kargin@icct.ru Бондаренко Галина Николаевна – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: gal@ksc.krasn.ru Фетисова Ольга Юрьевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: light@icct.ru пористой структуры играет не только высокая температура, но и последующая водная обработка. При этом идентификация кристаллических фаз в процессе формирования пористой структуры практически не рассматривалась как в наших, так и других работах [1–8], поскольку пористый углерод представляет собой аморфнообразное вещество и важную роль при этом играет функциональный состав.

^{*} Автор, с которым следует вести переписку.

Однако современная тенденция поиска создания новых композиционных материалов со специальными свойствами, включая создание легких, высокопористых композитов на основе древесных отходов, указывает на пристальное изучение формирования кристаллической структуры в процессе синтеза пористых композитов [9–11].

Поскольку одним из перспективных направлений решения экологических задач и создания новых материалов является переработка отходов хвойной породы древесины в пористые сорбенты со специальными свойствами, то в данном ракурсе представлена работа по получению пористых композиционных материалов из отходов древесины сосны и исследования структурной трансформации последних под действием модификаторов типа H_3PO_4 , $ZnCl_2$ и FeCl₃. Известно, что добавка фосфорной кислоты в древесину дает возможность получить адсорбент с огнезащитными свойствами и не создает проблем с коррозией, как при использовании КОН [4, 12]. Добавка цинксодержащих солей может привести к образованию пористого оксид цинка/углерод композита, который все больше находит применение при создании солнечных батарей, оптоэлектрических устройств, прозрачных электродов, а также газовых сенсоров и биосенсоров [13–15]. Добавление солей железа в растительное сырье и его последующая термообработка придает материалу магнитные свойства [16, 17].

Таким образом, цель работы заключалась в изучении влияния фосфорной кислоты, хлоридов железа и цинка на формирование пористой структуры в процессе карбонизации древесины сосны и выявлении оптимальных условий синтеза пористого композиционного материала.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использованы опилки древесины сосны (ДС) фракции менее 1,0 мм. Модифицирование опилок проводили путем пропитки водным раствором хлорида цинка, хлорида железа и фосфорной кислоты с дальнейшей сушкой до постоянного веса. Массовое отношение ДС к реагентам ZnCl₂, FeCl₃ и H₃PO₄ составляло 1 : 1.

Карбонизацию образцов проводили в установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 см³ мин⁻¹. Нагрев проходил в программированном режиме со скоростью 10 °C мин⁻¹ до температур 300, 400, 500, 600, 700 и 800 °C и выдержке при конечной температуре 30 мин. Получаемый твердый продукт (ТП) промывали водой в течение 1,5 ч при температуре 60 °C до нейтральной среды и сушили до постоянного веса.

Удельную поверхность твердого продукта до и после водной отмывки измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе «Газометр-1». Морфологию образцов исследовали на электронном микроскопе Hitachi TM-3000, Quantax70. Рентгеноспектральный микроанализ частиц на электронных микроснимках осуществляли, используя рентгеновскую систему энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа QUANTAX. Рентгеновское картирование снимков проводили в течение 10 мин.

Идентификацию кристаллических фаз в продукте проводили на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой от исследуемых порошковых образцов дифрактометром ДРОН-3, используя американскую базу данных ASTM.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведено изменение выхода твердого продукта, полученного из модифицированной сосны до и после водной отмывки, от температуры. Выход неотмытого ТП существенно падает с ростом температуры выше 600 °C и при температуре карбонизации 800 °C составляет 15–18 мас% для образцов ДС-ZnCl₂ и ДС-H₃PO₄, а для ДС-FeCl₃ – 34 мас%. После водной обработки выход ТП уже при температуре 300 °C составляет 20–30 мас% и ее повышение незначительно влияет на величину удельной поверхности. Важно отметить, что твердый продукт, полученный при температуре карбонизации 800 °C, практически не содержит водорастворимых веществ, так как их выходы до и после водной обработки близки. Таким образом, добавки ZnCl₂ и H₃PO₄ в образец приводят к более низкому выходу продукта, чем добавка FeCl₃; водная обработка TП выявляет водонерастворимую составляющую продукта, выход которой практически не зависит от температуры.

Изменение удельной поверхности этих образцов в зависимости от температуры представлено на рисунке 2. Удельная поверхность неотмытых продуктов, полученных при нагревании до 600 °C, составляет менее 1 м² г⁻¹; дальнейший рост температуры приводит к ее существенному росту.



Рис. 1. Выход твердого продукта (В, мас%) при различных температурах (Т, °С) карбонизации ДС-ZnCl₂ (■), ДС-H₃PO₄ (●) и ДС-FeCl₃(▲) до (—) и после ([…]) водной обработки



Рис. 2. Удельная поверхность (S, м² г⁻¹) твердого продукта при различных температурах (T, °C) карбонизации ДС-ZnCl₂(\blacksquare), ДС-H₃PO₄(\bullet) и ДС-FeCl₃(\blacktriangle) до (—) и после ([…]) водной обработки

Причем наибольшую удельную поверхность имеет ТП, полученный при 800 °C из ДC-ZnCl_2 (1100 м² г⁻¹), удельная поверхность ТП из $\text{ДC-H}_3\text{PO}_4$ и ДC-FeCl_3 , полученных в тех же условиях, составляет 920 и 190 м² г⁻¹ соответственно.

После водной обработки продукта картина изменения удельной поверхности существенно меняется. Уже при 300 °C для отмытого продукта из ДС-H₃PO₄ и ДС-ZnCl₂ она составляет 300–700 м² г⁻¹, а максимальные ее величины (до 1900 м² г⁻¹) наблюдаются для ТП, карбонизованных при 400–500 °C. Важно отметить, что величина удельной поверхности образцов, карбонизованных при 800 °C, практически не зависит от последующей водной обработки и, следовательно, нет необходимости ее использования.

Таким образом, на выход и удельную поверхность образца в процессе карбонизации существенно влияет не только вводимый реагент, но и водная обработка низкотемпературного твердого продукта. Добавка хлорида цинка в образец способствует наибольшему раскрытию пористой структуры получаемого продукта как при нагревании, так и последующей водной отмывке.

На рисунке 3 приведены снимки ТП из ДС-Н₃РО₄, карбонизованного при 600 °С, до и после водной обработки. Как видно, поверхность неотмытого образца покрыта однородной светлой пленкой, которая после водной отмывки исчезает, выявляя структуру карбонизованной древесины.

Рентгеноспектральный микроанализ частиц показал, что элементный весовой состав С, О и Р до водной отмывки составляет 31, 49 и 20 мас%, а после нее – 80, 14 и 6 мас% соответственно, т.е. после водной обработки удаляется избыток фосфатсодержащих соединений.



Рис. 3. Микрофотографии твердого продукта из ДС-Н₃РО₄, карбонизованного при 600 °С, до (а) и после (б) водной обработки

Рентгенофазовые спектры образцов из $ДC-H_3PO_4$, карбонизованных при различных температурах, представленные на рисунке 4, показывают характерный рефлекс аморфно-кристаллической фазы углерода, наблюдаемый при $2\Theta=22-23^\circ$.

Причем с ростом температуры синтеза интенсивность рефлексов в спектрах неотмытых ТП увеличивается, а в спектрах отмытых ТП изменяется несущественно. Известно [1], что химическая активация древесины фосфорной кислотой, которая является антипиреном, приводит к фосфорилированию целлюлозы с образованием фосфатных и полифосфатных эфиров. Последние стабилизируют целлюлозу посредством образования водородных связей, которые в процессе горения проявляют кислые свойства и образуют на поверхности древесины пористый теплоизолирующий слой с низким коэффициентом теплопроводности [18].

Таким образом, можно предположить, что образование пористой структуры вызвано образованием аморфно-кристаллической фазы углерода, сопряженного с полифосфатными группами, в результате чего происходит «расширение» структуры и уменьшение горючести материала.

Образец из ДС-FeCl₃ (T=600 °C) имеет неоднородную текстуру, на его поверхности находятся крупные и мелкие светлые частицы (рис. 5а), количество и размер которых заметно уменьшается после его водной обработки (рис. 5б). Светлые частицы обогащены железом, содержание которого в 3–5 раз больше, чем в основной матрице. После водной обработки образца заметно падает доля хлора – от 20–25 мас% до 1–2 мас% и железа – от 30 до 16 мас%, что свидетельствует об удалении избытка хлорида железа из образца.

На всех спектрах ТП, полученных из ДС-FeCl₃, как до, так и после водной обработки, не обнаружена аморфно-кристаллическая фаза углерода, но наблюдается большое разнообразие железосодержащих фаз (рис. 6). Так, в спектре твердого остатка, полученного при 400 °C, содержится FeCl₂ (85-1437); интенсивные рефлексы нескольких фаз: Fe_{0.911}O (79-2180), FeCl₂×4H₂O (16-123) – наблюдаются у УП, полученного при 500 и 600 °C; рефлексы β-FeOOH (1-662) проявляются у продукта, полученного при 700 °C, а рефлексы β-Fe₂O₃×H₂O (3-430) – для продукта, полученного при 800 °C (рис. 6а).

После водной обработки твердого продукта в спектрах исчезают рефлексы хлорсодержащих фаз и выявляются интенсивные рефлексы магнетита Fe_3O_4 (19-629). При этом наибольшая интенсивность этих рефлексов характерна в спектрах образцов, полученных при 400 и 500 °C. Более того, исследования образцов, карбонизованных при температурах выше 400 °C, в магнитном поле показали, что они легко притягиваются к магниту и соответственно обладают магнитными свойствами.

Особый интерес представляют продукты, полученные из ДС-ZnCl₂. На поверхности неотмытого образца (рис. 7а) находятся светлые, тонкие частицы в виде неупорядоченных слоев, которые после водной обработки трансформируются в гексагональные стержни, соответствующие по форме кристаллической структуре оксида цинка (рис. 7б).



Рис. 4. Рентгенодифрактограммы твердого продукта, полученного при различных температурах из ДС-H₃PO₄ (а) и последующей водной обработке (б). І – интенсивность сигнала (имп·с-1), 2Θ – угол Брэгга (град)



100 мкм

Рис. 5. Микрофотографии твердого продукта из ДС-FeCl₃, карбонизованного при 600 °С до (а) и после (б) водной обработки



Рис. 6. Рентгенодифрактограммы твердого продукта, полученного при различных температурах из ДС-FeCl₃ (а) и последующей водной обработки (б). І – интенсивность сигнала (имп·с⁻¹), 2Θ – угол Брэгга (град)

Данные РФА подтверждают наличие оксида цинка в образцах (рис. 8). Как видно, рентгенограммы неотмытых образцов, полученных до 600 °C, отражают их аморфную структуру, и можно лишь увидеть пики при 15,8° и больших углах, которые характеризуют кристаллическую фазу ZnOHCl (72-525), имеющую слоистую структуру (рис. 8а). В спектрах образцов, полученных при 700 и 800 °C, проявляется аморфно-кристаллическая структура углерода.

Важно отметить, что заметное повышение удельной поверхности неотмытых продуктов наблюдается также при температурах 700–800 °С. Следовательно, формирование аморфно-кристаллической структуры углерода и оксида цинка связано с образованием пористой структуры.

Кристаллическая же структура ZnO и аморфно-кристаллическая структура углерода в отмытых продуктах наблюдается уже при температуре 400 °C и более высоких температурах (рис. 8б), что хорошо согласуется с их высокой удельной поверхностью и подтверждает формирование и раскрытие пористой структуры за счет удаления водорастворимых фрагментов.



100 мкм

Рис. 7. Микрофотографии твердого продукта из ДС- ZnCl₂, карбонизованного при 500°С до (а) и после (б) водной обработки



Рис. 8. Рентгенодифрактограммы твердого продукта, полученного при различных температурах из ДС-ZnCl₂ (а) и последующей водной обработке (б). І – интенсивность сигнала (имп·с-1), 2Θ – угол Брэгга (град)

Выводы

1. Получены пористые композиционные материалы на основе модифицированной древесины сосны. Показано, что добавка хлорида цинка в биомассу приводит к образованию оксид цинка/углерод композита с удельной поверхностью до 1900 м² г⁻¹. Добавка форфорной кислоты приводит к полифосфатноуглеродной структуре с удельной поверхностью до 1300 м² г⁻¹. Добавка хлорида железа позволяет получить магнетит/углерод композит с удельной поверхностью до 470 м² г⁻¹.

2. Выявлено, что повышение удельной поверхности продукта главным образом связано с образованием водонерастворимых кристаллоподобных фрагментов в результате взаимодействия биомассы с модификатором. Оптимальными условиями получения пористых композиционных материалов является температура карбонизации 400–500 °C с последующей водной отмывкой.

3. Показано, что в процессе нагревания образцов с H₃PO₄ формируется однородная аморфнокристаллическая структура продукта; при нагревании образцов с FeCl₃ проявляются кристаллические железосодержащие фазы, включая магнетит, а при нагревании образцов с добавкой ZnCl₂, образуются основные две фазы – аморфнокристаллический углерод и гексоганальные кристаллиты оксида цинка, которые придают специальные свойства продуктам.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе Красноярскому региональному центру коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

- 1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier Ltd., 2006. 536 p.
- 2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск, 2002. 414 с.
- Munoz-Gonzalez Y., Arriagada-Acuna R., Soto-Garrido G., Garcia-Lovera R. Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes // J. Chem Technol Biotechnol. 2009. Vol. 84. Pp. 39–47.
- Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R, Rao A, Martin-Gullon I, Grulke E. Carbon materials in environmental applications // In: Radovic, Editor, Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, New York, 2001. Vol. 27. Pp. 1–66.
- Tsyganova S., Patrushev V., Zhizhaev A. Gold deposition on magnetic porous composites synthesized from modified wood sawdust at different temperatures // Wood Sci. Technol. 2015. Pp. 869–878.
- 6. Цыганова С.И., Жижаев А.М., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю. Синтез пористых металл-углеродных материалов на основе древесины березы модифицированой хлоридом цинка и ферроценом // Химия растительного сырья. 2015. №3. С. 205–211.
- Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Ivanov I.P., Ivanchenko N.M. Porous carbon materials produced by the chemical activation of birch wood // Solid Fuel Chemistry. 2016. Vol. 50. N1. Pp. 23–30.
- Tsyganova S.I., Korol'kova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Formation of the porous structure of carbon materials during carbonization of microcrystalline cellulose modified by phosphoric acid and potassium hydroxide // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2011. Vol. 37. N7. Pp. 809–813.
- Hu J., Noked M., Gillette E., Han F., Gui Z., Wangc C., Bok Lee S. Dual-template synthesis of ordered mesoporous carbon/Fe₂O₃ nanowires: high porosity and structural stability for supercapacitors // Journal of Materials Chemistry A. 2015. N3. Pp. 21501–21510.
- Fleker O., Borenstein A., Lavi R., Benisvy L., Ruthstein S., Aurbach D. Preparation and Properties of Metal Organic Framework/Activated Carbon Composite Materials // Interface-Rich Materials and Assemblies. 2016. Vol. 32. N19. Pp. 4935–4944.
- Setianingsih T., Kartini I., Arryanto Y. Study of Structural Properties of Mesoporous Carbon From Fructose with Zinc Borosilicate Activator // J. Pure App. Chem. Res. 2014. Vol. 3. N3. Pp. 114–122.
- Swarnalatha S., Ganesh Kumar A., Sekaran G. Electron rich porous carbon/silica matrix from rice husk and its characterization // J. Porous Mater. 2009. Vol. 16. Pp. 239–245.
- Sui M., Gong P., Gu X. Review on one-dimensional ZnO nanostructures for electron field emitters // Front. Optoelectron. 2013. Vol. 6. N4. Pp. 386–412.
- Kumar M. A., Jung S., Ji T. Protein Biosensors Based on Polymer Nanowires, Carbon Nanotubes and Zinc Oxide Nanorods // Sensors. 2011. Vol. 11. Pp. 5087–5111.
- Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide–From Synthesis to Application: A Review, Materials // Materials. 2014. Vol. 7. Pp. 2833–2881.
- Patent 2005137973 (JP). Magnetic adsorbent, its manufacturing method and water treatment method / F. Okiyoshi / 2005.
- Patent 101502789 (CN). Method for preparing magnetic active carbon composite material for water processing / Q. Jie, W. Xing, Z. Jun, T. Zhang, M. Yang / 2009.
- 18. Афанасьев С.В., Балакин В.М. Антипирены на основе фосфорсодержащих соединений и аминоальдегидных смол // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. Т. 16. №1. С. 1682–1684.

Поступило в редакцию 15 июня 2016 г.

После переработки 26 сентября 2016 г.

Tsyganova S.I., Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu.* EFFECT OF MODIFIERS ON THE STRUCTUR-AL FEATURES OF CARBONACEOUS COMPOSITE DURING CARBONIZATION OF PINE WOOD

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: light@icct.ru

Porous carbonaceous materials from pine sawdust modified with $FeCl_3$, $ZnCl_2$ and H_3PO_4 have been synthesized. A comparative analysis of their structure and properties at different temperatures of carbonization and subsequent a treatment water has been carried out using thermal adsorption of nitrogen for determine of specific surface, electron microscopy and X-ray analysis.

It was revealed that homogeneous amorphous-crystalline structure of product is formed in heating of samples with H_3PO_4 ; carbonization of samples with FeCl₃ leads to formation of crystalline phases including magnetite, but carbonization of samples with addition of $ZnCl_2$ creates basic two phases – amorphous-crystalline and hexagonal crystallites of zinc oxide that impart special properties of the products.

It has been shown that the addition of ferric chloride allows to obtain magnetite/carbon composite having a specific surface area of 470 m² g⁻¹; the addition of zinc chloride in biomass leads to the formation of a zinc oxide/carbon composite having a specific surface of 1900 m² g⁻¹; and the addition of phosphoric acid results polyphosphate-carbon structure with a specific surface area up to 1300 m² g⁻¹. It has been revealed that the porosity of the product is associated mainly with the formation of the water-insoluble of crystal-like fragments for carbonization.

Keywords: pine wood, modifiers, carbonization, porous composite, structure.

References

- 1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier Ltd., 2006, 536 p.
- 2. Fenelonov V.B. *Vvedenie v fizicheskuju himiju formirovanija supramolekuljarnoj struktury adsorbentov i katalizatorov*. [Introduction to the physical chemistry of formation of supramolecular structure of adsorbents and catalysts]. Novosibirsk, 2002, 414 p. (in Russ.).
- 3. Munoz-Gonzalez Y., Arriagada-Acuna R., Soto-Garrido G., Garcia-Lovera R. J. Chem Technol Biotechnol, 2009, vol. 84, pp. 39–47.
- 4. Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R, Rao A, Martin-Gullon I, Grulke E. In: Radovic, Editor, Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, New York, 2001, vol. 27, pp. 1–66.
- 5. Tsyganova S., Patrushev V., Zhizhaev A. Wood Sci. Technol., 2015, pp. 869-878.
- Tsyganova S.I., Zhizhaev A.M., Bondarenko G.N., Fetisova O.Iu. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2015, no. 3, pp. 205–211. (in Russ.).
- Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Ivanov I.P., Ivanchenko N.M. Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50, no. 1, pp. 23–30.
- Tsyganova S.I., Korol'kova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 7, pp. 809–813.
- 9. Hu J., Noked M., Gillette E., Han F., Gui Z., Wange C., Bok Lee S. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, no. 3, pp. 21501–21510.
- 10. Fleker O., Borenstein A., Lavi R., Benisvy L., Ruthstein S., Aurbach D. Interface-Rich Materials and Assemblies, 2016, vol. 32, no. 19, pp. 4935–4944.
- 11. Setianingsih T., Kartini I., Arryanto Y. J. Pure App. Chem. Res., 2014, vol. 3, no. 3, pp. 114-122.
- 12. Swarnalatha S., Ganesh Kumar A., Sekaran G. J. Porous Mater., 2009, vol. 16, pp. 239-245.
- 13. Sui M., Gong P., Gu X. Front. Optoelectron, 2013, vol. 6, no. 4, pp. 386-412.
- 14. Kumar M.A., Jung S., Ji T. Sensors, 2011, vol. 11, pp. 5087-5111.
- 15. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Materials, 2014, vol. 7, pp. 2833-2881.
- 16. Patent 2005137973 (JP). 2005.
- 17. Patent 101502789 (CN). 2009.
- Afanas'ev S.V., Balakin V.M. Izvestiia Samarskogo nauchnogo tsentra RAN, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 1682–1684. (in Russ.).

Received June 15, 2016

Revised September 26, 2016

^{*} Corresponding author.