### СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ С/Ni

# В.М. Богатырев<sup>1</sup>, М.В. Галабурда<sup>1</sup>, Е.И. Оранская<sup>1</sup>, Н.В. Борисенко<sup>1</sup>, Е.А. Васильева<sup>2</sup>, И.И. Войтко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: vbogat@ukr.net <sup>2</sup>Национальный авиационный университет, просп. Комарова 1, Киев 03058, Украина

Двухстадийным методом, включающим помол в шаровой мельнице фенолформальдегидной смолы и ацетата никеля с последующим пиролизом полученной смеси в токе аргона, синтезированы углеродные композиты с содержанием нанокристаллического никеля 27–65 % масс. Фазовый состав образцов представлен аморфным углеродом, примесями кристаллического графита и наночастицами кристаллического никеля (12 нм). Исследована адсорбция красителя метиленового синего и установлено повышение адсорбционной способности нанокомпозитов с повышением содержания углерода в образцах. Показана устойчивость наночастиц никеля и снижение адсорбционной способности материала композитов в отношении MC после гидротермальной обработки в течение 2 ч.

#### Введение

Пористые углеродные материалы широко используются в качестве сорбентов для решения различных задач в технике, биотехнологии, медицине, охране окружающей среды. Широкий спектр областей применения предполагает выпуск специализированных сорбентов. Весьма интересной задачей становится создание магниточувствительных адсорбентов [1–4]. Особый интерес получило развитие этого направления в связи с синтезом нанокомпозитов на основе магнитных частиц железа, никеля, кобальта, магнетита в составе пористой углеродной матрицы [5–9]. Предложены различные методы синтеза магниточувствительных композитных материалов системы пористый углерод–никель, включающие многостадийные процессы с использованием органических растворителей или сложного оборудования [6, 10–14].

Целью работы является синтез нанокомпозитов состава пористый углеродникель простым способом без использования растворителей, исследование адсорбционных характеристик в отношении красителя метиленового синего (МС) и оценка устойчивости композитов к гидротермальной обработке (ГТО) при атмосферном давлении.

#### Материалы и методы

Для синтеза использованы четырехводный ацетат никеля  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (ТУ 6-09-3848-87) и фенол-формальдегидная смола (ФФС) резольного типа марки СФ-015 (ГОСТ 18694-80).

Синтез углеродного композита состоял из двух стадий. На первой стадии смесь компонентов в выбранном соотношении размалывали в лабораторной шаровой мельнице в фарфоровом барабане объемом 4 л с фарфоровыми мелющими телами. На второй стадии полученный порошок карбонизовали на установке для пиролиза (рис 1*a*). Реактор нагревали со скоростью 5 град/мин до температуры 760 °C при токе аргона  $\approx 100$  мл/мин. Конструкция реактора (рис.1*б*) из нержавеющей стали обеспечивала устойчивую атмосферу из пиролизных паров ФФС для восстановления Ni<sup>2+</sup> в Ni<sup>0</sup>.

Ацетат никеля и ФФС для исходной смеси подбирали в таком соотношении, чтобы в результате пиролиза содержание металла в композите составляло 25, 50 и 75 % масс. (табл. 1). Предварительно определяли потери массы каждого компонента смеси в условиях термолиза в инертной атмосфере. После пиролиза образцы углеродных композитов именовали в соответствии с расчетным содержанием никеля CNi-25, CNi-50, CNi-75.



Рис. 1. Схемы установки для пиролиза (а) и конструкции пиролитического реактора (б): а – баллон с аргоном (1), ротаметр (2), пиролитический реактор (3), блок управления температурой (4), абсорбер выходящих газов (5); б– корпус реактора (1), крышка с трубками входа и выхода газов (2), тепловой экран (3), резистивная печь (4), ввод термопары (5), пиролизуемый материал (6), теплоизоляция (7).

Содержание никеля и углерода в образцах нанокомпозита определяли методом термогравиметрии с использованием дериватографа "Q-1500 D", оснащенного компьютерной системой регистрации измерений. Навески образцов массой 200±5 мг нагревали в керамических тиглях со скоростью 10 град/мин в статической атмосфере воздуха.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе "Sorptometer Kelvin-1042".

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с излучением Со  $K_{\alpha}$  линии анода с графитовым монохроматором в отраженном пучке при геометрии съемки по Брэггу–Брентано. Размер кристаллитов никеля определяли с использованием уравнения Шеррера [15].

Адсорбцию МС порошками углеродных композитов определяли для всей серии образцов одновременно. Навеску образца массой 15±5 мг помещали в пробирку и мерной пипеткой приливали 10±0,05 мл водного раствора МС «ч.д.а.» с концентрацией 0,12–1,08 мг/см<sup>3</sup>. Пробирки встряхивали в течение 6 ч на аппарате OrbitalShaker OS20 при комнатной температуре 18–19 °C и затем выдерживали 12 ч до установления адсорбционного равновесия. Оптическую плотность определяли при 490 нм на фотоколориметре КФК-2-УХЛ в кювете толщиной 1 мм. Равновесную концентрацию МС вычисляли по калибровочному графику зависимости оптической плотности раствора от концентрации МС в растворе. Адсорбцию МС рассчитывали по формуле

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V,$$

где A – адсорбция MC, мг/г;  $C_0$  – начальная концентрация MC, мг/мл;  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация MC, мг/мл; m – навеска порошка углеродного композита, г; V – объем раствора MC, прилитый к навеске композита, мл.

Таблица 1. Начальное массовое отношение исходных компонентов и характеристики углеродных композитов после пиролиза

	<u> </u>		-			
Образе	Массовое отношение	Состав углеродного композита			$\mathbf{S}_{\mathrm{F}\mathrm{J}\mathrm{T}}$ ,	*S <sub>MC</sub> ,
Ц	ацетата никеля/ФФС	после пиролиза, % масс.			$M^2/\Gamma$	м <sup>2</sup> /г
		Ni	C	H <sub>2</sub> O		
CNi-25	0,76	27,3	72,2	0,5	279	170
CNi-50	2,24	46,1	53,9	<0,1	209	147
CNi-75	6,41	65,0	35,0	<0,1	152	79

\* S<sub>MC</sub> – удельная поверхность образцов по адсорбции MC.

#### Результаты и обсуждение

В результате совместного измельчения ацетата никеля и полимеров получаются гомогенные порошки, которые после пиролиза при 600–800 °С образуют углеродные нанокомпозиты, электрофизические характеристики которых определяются содержанием наночастиц кристаллического никеля [16]. Намагниченность насыщения для образцов с содержанием наночастиц никеля 27 и 46 % масс. составляла 21 и 35 Гс×см<sup>3</sup>/г соответственно [17].

В данной работе использован фенол-формальдегидный полимер для синтеза углеродных композитов в широком интервале соотношений углерод-никель (табл. 1). Рентгенофазовый анализ показал, что пиролиз исходной ФФС сопровождается образованием аморфного углерода. На рис.2*а* наблюдается характерное двойное гало в области 27 и 50 градусов 20. Пиролиз смеси ФФС и ацетата никеля приводит к образованию кристаллического никеля и образованию незначительного количества графитоболобных При ЭТОМ увеличением структур. с содержания никеля интенсивность рефлексов, характерных для его кубической решетки, возрастает, а интенсивность рефлекса от графита С (002) уменьшается (рис. 2б). Такой характер изменения интенсивностей пиков соответствует изменению в соотношении содержания кристаллического никеля и углерода в образцах. Фазовый состав и размеры кристаллитов приведены в табл. 2.



**Рис. 2**. Дифрактограммы: *а* – продуктов пиролиза исходной ФФС (1) и смеси ФФС– ацетат никеля (2); *б* – углеродных композитов CNi-25 (1), CNi-50 (2) и CNi-75 (3).

Результаты дериватографических измерений приведены на рис. 3. Содержание адсорбированной воды оценивали по уменьшению массы образцов в интервале 20–110

°С. При дальнейшем повышении температуры на кривых  $T\Gamma$  наблюдается как уменьшение, так и увеличение массы образцов (рис. 3a).

Образец	Фазовый состав	Средний размер кристаллитов,
		HM
CNi-25	Аморфный	-
	углерод	
	Графит	7
	Ni	12
CNi-50	Аморфный	-
	углерод	
	Графит	6
	Ni	12
CNi-75	Аморфный	-
	углерод	
	Графит	6
	Ni	12

Таблица 2. Фазовый состав нанокомпозитов углерод-никель

Термоокислительная деструкция композитного материала, который можно представить как смесь наноразмерных структур никеля и углерода, сопровождается двумя реакциями:

$$2Ni + O_2 \longrightarrow 2NiO \qquad (1)$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad (2)$$

В результате присоединения кислорода к никелю по реакции (1) вес образца увеличивается, а протекание реакции (2) сопровождается образованием летучего диоксида углерода и уменьшением веса образца. В таком случае процесс термоокислительной деструкции образцов в режиме программированного повышения температуры сопровождается двумя параллельными процессами разной направленности в отношении изменения веса образца.



**Рис. 3.** Кривые ТГ (*a*) и ДТА (б) для образцов CNi-25 (1), CNi-50 (2) и CNi-75 (3).

Как результат полного окисления никеля в составе композита, на кривых ТГ наблюдается увеличение массы конечного продукта в соответствии с возрастанием содержания никеля. Также наблюдается увеличение массы образцов от 0,2 до 6,5 % в интервале 250–400 °C, которое может быть связано как с образованием поверхностных

кислородсодержащих групп у атомов углерода, так и с началом окисления тонкодисперсных частиц никеля в композитной системе. Температурным интервалам увеличения массы соответствует возрастание интенсивности экзотермических пиков на кривых ДТА (рис. 36). При этом наблюдается смещение  $T_{\text{макс}}$  экзотермических эффектов, что связано с различным соотношением углерод-никель в системе и возможными каталитическими реакциями.

По количеству образовавшегося оксида никеля (при 980–1000 °C) рассчитывали содержание металла в углеродном композите (табл. 1). Погрешность измерения оценивали по количественному фазовому составу остаточного продукта после дериватографических измерений, определенному рентгенографически. На дифрактограмме данного образца зафиксированы рефлексы, соответствующие металлическому никелю (рис. 4), по данным интенсивности которых содержание никеля в образце CNi-75 составляет ~ 3 % относительно NiO.



**Рис. 4.** Дифрактограммы образца CNi-75 до (1) и после нагрева в печи дериватографе до 1000 °C (2).

Остаточное присутствие неокисленного никеля можно объяснить полидисперсностью агрегатов из кристаллитов металлического никеля и присутствием плотных агрегатов, в которых никель более устойчив к окислению в условиях дериватографического эксперимента.

Для оценки удельной поверхности адсорбентов достаточно широко используют адсорбцию красителей. Изотерма адсорбции МС относится к изотермам первого типа и при концентрации адсорбтива 0,3 % имеет горизонтальный участок, соответствующий заполнению монослоя [18]. Адсорбция индикатора МС принята одним из показателей адсорбционной активности активированных углей [19].

На рис. 5 приведены изотермы адсорбции MC, которые показывают уменьшение предельной адсорбции с уменьшением содержания углерода в образцах, что соответствует уменьшению удельной поверхности образцов, определенной по результатам адсорбции азота (табл. 1). При этом для образца CNi-75 вид изотермы показывает существенное изменение в адсорбции MC, что может быть связано с увеличением доли поверхности наночастиц никеля, отличающейся по природе от поверхности аморфного углерода. Адсорбция красителей определяется строением поверхности адсорбента и состоянием молекул красителя в растворе, где они могут находиться в ионной или мицеллярной форме. Молекула MC имеет формулу



и адсорбируется на углероде в плоской ориентации относительно поверхности. Приблизительная площадь молекулы в этой ориентации составляет 1,20 нм<sup>2</sup> [20]. При этом молекула МС в адсорбированном состоянии существует в виде димера, т.е плоского пакета в котором вторая молекула находится над первой, связанной с поверхностью. С учетом состояния молекулы МС в адсорбционном слое и величины молекулярной массы (319,85 а.е.м.) мы рассчитали удельную поверхность образцов по адсорбции красителя (табл. 1), используя значения *А* при концентрации МС 1,2 мг/мл. Расчет проведен по формуле

$$S_{\rm MC} = \frac{A \cdot N_o \cdot S_m}{M \cdot N \cdot 10^{21}}$$

где  $S_{MC}$  – удельная поверхность по адсорбции MC, м<sup>2</sup>/г; A – асорбция MC, мг/г; N<sub>0</sub> – число Авогадро; S<sub>m</sub> – площадь занятая одной молекулой при адсорбции, нм<sup>2</sup>; M – молекулярный вес красителя; N – число молекул красителя в мицелле.



Концентрация МС, мг/мл Рис. 5. Изотермы адсорбции МС на образцах CNi-25, CNi-50 и CNi-75.

Различие в значениях  $S_{yd}$  зависит от ряда факторов. Следует учесть, что в двухкомпонентных нанокомпозитах природа поверхности определяется не только аморфным углеродом, а и наночастицами кристаллического никеля. Известно, что при адсорбции на различных кремнеземных материалах величина посадочной площадки молекулы MC изменяется от 2,70 до 3,40 нм<sup>2</sup> [18], что существенно влияет на расчеты удельной поверхности по адсорбции красителя.

Изменение характера пористости композитов при изменении соотношения C/Ni также может затруднять адсорбцию димеров красителя, что в конечном результате приводит к уменьшению величины S<sub>vn</sub>, определенной по адсорбции MC (табл. 1).

В процессе эксплуатации изделия на основе наноструктурных материалов «пористый углерод-никель» могут подвергаться действию воды при различных температурах. Для определения областей применения синтезированных композитов представляло интерес определить устойчивость наночастиц металла и углерода к воздействиям. Стабильность характеристик внешним определяли после термообработки в воде по следующей методике. Навеску порошка массой 1,2 г ΜЛ И помещали в стеклянный стаканчик объемом 100 заливали 80 ΜЛ Обрабатывали всю серию образцов одновременно. дистиллированной воды. Стаканчики с суспензией порошка кипятили на электроплитке в течение 1 ч до испарения 2/3 объема жидкости. Затем стаканчики переносили в сушильный шкаф при 200 °С, где в течение 1 ч упаривался остаток жидкости и образцы высушились до сыпучего состояния.

Рентгенофазовый анализ показал отсутствие изменений в образцах CNi-25 и CNi-50. Однако в образце CNi-75 с наименьшим содержанием углерода обнаружились слабые рефлексы, которые можно отнести к следовому количеству образовавшегося оксида никеля (рис. 6*a*). Такие фазовые изменения не должны существенно влиять на величину намагниченности насыщения композитного материала.



**Рис. 6.** Влияние ГТО на характеристики образцов: а – дифрактограмма образца CNi-75 после обработки; б – сравнительная адсорбция МС на образцах до и после обработки при концентрации красителя 1,08 мг/мл.

Значительные изменения произошли в адсорбционной способности композитов к молекулам МС. На диаграмме (рис. 66) приведены сравнительные данные по адсорбции красителя в растворе одной концентрации образцами композитов до ГТО и после. Во всех случаях наблюдается уменьшение адсорбционной способности образцов. При этом отсутствует линейная зависимость в относительной величине снижения адсорбции, что может отражать сложный характер формирования пористой структуры в процессе синтеза образцов. Наибольшую стабильность исследованных характеристик показал образец углеродного нанокомпозита CNi-50.

#### Выводы

Простым двухстадийным методом без использования растворителей синтезированы углеродные композиты с содержанием нанокристаллического никеля 27–65 % масс.

Определение фазового состава образцов показало присутствие аморфного углерода, незначительного количества кристаллического графита (6–7 нм) и нанокристаллического никеля (12 нм). Установлены особенности протекания термоокислительной деструкции нанокомпозитов в зависимости от содержания никеля. Исследована адсорбция красителя МС и установлено повышение адсорбционной способности нанокомпозитов с повышением содержания углерода в образцах.

Показана устойчивость наночастиц никеля и снижение адсорбционной способности материала композитов в отношении МС после ГТО в течение 2 ч. Наибольшую устойчивость к изменению характеристик после ГТО проявил образец с содержанием никеля 46,1 % масс.

#### Литература

 Safarik I., Horska K., Pospiskova K., Safarikova M. Magnetically Responsive Activated Carbons for Bio - and Environmental Applications // Int. Rev. Chem. Eng. – 2012. – V. 4. – P.346-352.

- 2. Mambrini R.V., Fonseca T.L., Dias A., Oliveira L.C.A., Arauja M.H., Moura F.C.C. Magnetic composites based on metallic nickel and molybdenum carbide: A potential material for pollutants removal // J. Hazard. Mat. 2012. V. 241- 242. P. 73– 81.
- 3. Baldikova E., Safarikova M., Safarik I. Organic dyes removal using magnetically modified rye straw // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 380. P. 181–185.
- Gymez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications // Chem. Eng. J. – 2014. – 256. – P. 187–204.
- Wang Y., Chen Y., Wang F., Li B., Zhang C., Miao Y., Cui L., Kang S., Li X., Onestep Nanocasting Route for the Synthesis of Hierarchically Mesostructured Magnetic Nanocrystalline Ni@C/Graphitic Carbon Nanocomposite and Electrochemical Performance // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – V. 8. – P. 8077 – 8083.
- Liu Y., Zeng G., Tang L., Cai Y., Pang Y., Zhang Y., Yang G., Zhou Y., He X., He Y. Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon // J. Colloid Interface Sci. – 2015. – V. 448. – P. 451–459.
- Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O.I., Skubiszewska Zieba J., Gun'ko V.M., Sternik D. Magneto-Sensitive Ni/C Adsorbents: Synthesis, Properties and Applications // Adsorpt. Sci. Technol. – 2015. – V. 33, Iss. 6-8. – P. 523–530.
- Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O., Gun'ko V., Skubiszewska-Zięba J., Urubkov I. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 122, Iss. 2. P. 553-561.
- Семко Л.С., Сторожук Л.П., Горбик П.П., Кручек Е.И., Абрамов Н.В. Получение, структура и свойства адсорбентов на основе магнетита и переходных металлов // Наноматеріали і нанокомпозити в медицині, біології, екології. – Київ: Наукова думка, 2011. – С.309–324.
- 10. Zhu G.-X., Wei X.-W, Jiang S. A facile route to carbon-coated nickel-based metal nanoparticles // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 2301-2306.
- Mansour N. B., Najeh I., Mansouri S., Mir El L. Effect of pyrolysis temperature on the properties of carbon/nickel nanocomposites prepared by sol-gel method // Appl. Surf. Sci. - 2015. - V. 337. - P. 158-165.
- Makarewicz M., Podsiadly M., Balanda M. Magnetic Investigation of Carbon Coated Co-, Ni- and Fe-Nanoparticles // Acta Phys. Pol., A. – 2009. – V. 115, No. 2. – P. 568-571.
- Yu C., Qiu J.S. Preparation and magnetic behavior of carbon-encapsulated cobalt and nickel nanoparticles from starch // Chem. Eng. Res. Des. – 2008. – V. 86, Iss. 8. – P. 904–908.
- Manukyan A.S., Mirzakhanyan A.A., Badalyan G.R., Shirinyan G.H., Fedorenko A.G., Lianguzov N.V., Yuzyuk Yu I., Bugaev L.A., Sharoyan E.G. Nickel nanoparticles in carbon structures prepared by solid-phase pyrolysis of nickel-phthalocyanine // J. Nanopart. Res. – 2012. – V. 14. – P. 1-7.
- 15. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с..
- Махно С.Н., Богатырев В.М., Оранская Е.И., Гуня Г.М., Чернявская Т.В., Борисенко Н.В., Горбик П.П. Синтез и электрофизические свойства композитов на основе пористого углерода и наночастиц никеля // Наноструктурное материаловедение. – 2013. – № 2. – С. 79–85.
- 17. Абрамов Н.В., Богатырев В.М., Оранская Е.И., Борисенко Н.В., Горбик П.П. Синтез и основные магнитные свойства нанокомпозитов пористый углерод-

никель // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю" Хімія, фізика та технологія поверхні" (15-17 травня 2013, Київ, Україна). – Тези С. 78.

- 18. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Москва: Химия, 1984. 592 с.
- 19. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.
- 20. Парфит Г. и Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. (Пер с англ.) / Москва: Мир, 1986. 488 с.

#### СИНТЕЗ І АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ С/Ni

## В.М. Богатирьов<sup>1</sup>, М.В. Галабурда<sup>1</sup>, О.І. Оранська<sup>1</sup>, М.В. Борисенко<sup>1</sup>, О.О. Васильєва<sup>2</sup>, І.І. Войтко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: vbogat@ukr.net <sup>2</sup>Національний авіаційний університет, просп. Комарова 1, Київ, 03058, Украина

Двостадійним методом, що включає помел фенолформальдегідної смоли та ацетату нікелю в кульовому млині з подальшим піролізом отриманої суміші в струмі аргону, синтезовані вуглецеві композити з вмістом нанокристалічного нікелю 27–65% мас. Фазовий склад зразків представлений аморфним вуглецем, домішками кристалічного графіту і наночастинками кристалічного нікелю (12 нм). Досліджено адсорбцію барвника метиленового синього і встановлено підвищення адсорбційної здатності нанокомпозитів з підвищенням вмісту вуглецю в зразках. Показана стійкість наночастинок нікелю і зниження адсорбційної здатності матеріалу композитів відносно MC після гідротермальної обробки впродовж 2 год.

#### SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF MAGNETO-SENSITIVE NANOCOMPOSITES BASED ON Ni/C

### V.M. Bogatyrov<sup>1</sup>, M.V. Galaburda<sup>1</sup>, O.I. Oranska<sup>1</sup>, M.V. Borysenko<sup>1</sup>, O.O. Vasilyeva<sup>2</sup>, I.I. Voitko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: vbogat@ukr.net <sup>2</sup>National Aviation University, Kosmonavta Komarova 1, Kyiv, 03058, Ukraine

By two-step method, including grinding of the phenol-formaldehyde resin with nickel acetate in the ball mill with further pyrolysis of the mixture in the argon atmosphere, carbon composites with nickel nanocrystallines (27-65 wt%) have been synthesized. It was established that the phase composition of the samples consists of amorphous carbon, impurities of graphite crystallines and nanoparticles of nickel crystallines (12 nm). The adsorption of the methylene blue was studied. It has been shown that the adsorption properties of the nanocomposites increases with increasing content of carbon in the samples. The stability of the nickel nanoparticles and the decreasing adsorption capacity after the hydrothermal treatment for 2 hours were determined.