

Для цитирования:

Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Базанов М.И., Братков И.В., Леонтьев Н.А. Электрохимические свойства различных углеродных материалов. Расчет адсорбции кислорода. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 20–25.

For citation:

Filimonov D.A., Yudina T.F., Bazanov M.I., Bratkov I.V., Leontiev N.A. Electrochemical properties of various carbon materials. Calculation of oxygen adsorption. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 2. P. 20–25.

УДК: 544.654.076.324.2:546.21; 541.138

Д.А. Филимонов, Т.Ф. Юдина, М.И. Базанов, И.В. Братков, Н.А. Леонтьев

Дмитрий Александрович Филимонов (✉), Михаил Иванович Базанов

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: daf81@mail.ru (✉), bazanov@isuct.ru

Татьяна Федоровна Юдина, Илья Викторович Братков, Николай Александрович Леонтьев

Кафедра «Технология электрохимических производств», Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: yudina@isuct.ru, bratkov37@bk.ru

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.
РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА**

Новые углеродные материалы, такие как окисленный (ОГ) и терморасширенный (ТРГ) графит, модифицированные солями металлов переходной группы, нашли свое применение в химических источниках тока (ХИТ) в виде катализаторов. Оптимально сочетание свойств пористой структуры и химического состава поверхности позволяют создать энергонасыщенные адсорбционные системы. Особое внимание уделяется системе аккумуляирования кислорода, широко используемого в разных областях жизнедеятельности человека. Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе проведено исследование электрокаталитической активности и электрохимических свойств различных углеродных материалов, модифицированных солями кобальта и железа. Режимы поляризации рабочего электрода устанавливали с использованием потенциостата и персонального компьютера с интерфейсным блоком. Регистрацию вольт-амперных кривых производили на персональном компьютере с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве. Абсолютная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышает 0,03 мВ. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью $\pm 0,01$ В с использованием компьютера. С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика выполнен расчет количества электронов. Для оценки электрокаталитического эффекта может быть использована не только плотность тока максимума, но и потенциал полуволны восстановления молекулярного кислорода. На катодной части кривой при введении кислорода в электролит наблюдается значительное увеличение тока в областях потенциалов от -0,2 до -0,6 В и от -0,7 до -0,9 В, что обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода. На основе электрохимических свойств определены количественные характеристики адсорбции молекулярного кислорода, та-

кие как предельная величина адсорбции и ленгмюровский коэффициент адсорбции, характеризующий энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Полученные данные могут быть использованы для дальнейших исследований катодов с воздушной (кислородной) деполяризацией.

Ключевые слова: окисленный графит, терморасширенный графит, адсорбция кислорода, циклическая вольтамперометрия, щелочная среда

UDC: 544.654.076.324.2:546.21; 541.138

D.A. Filimonov, T.F. Yudina, M.I. Bazanov, I.V. Bratkov, N.A. Leontiev

Dmitry A. Filimonov (✉), Mikhail I. Bazanov

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: daf81@mail.ru (✉), bazanov@isuct.ru

Tatiana F. Yudina, Ilya V. Bratkov, Nikolai A. Leontiev

Department of Technology of Electrochemical Productions, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: yudina@isuct.ru, bratkov37@bk.ru

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF VARIOUS CARBON MATERIALS. CALCULATION OF OXYGEN ADSORPTION

New carbon materials such as oxidized (OG) and thermally expanded (TEG) graphite modified with salts of transition metals have been applied in chemical power sources (CPS) as a catalyst. An optimal combination of properties of the porous structure and chemical composition of the surface allows creating high power adsorption system. Particular attention is paid to the system of oxygen storage, widely used in various fields of human activity. The electrocatalytic activity and electrochemical properties of various carbon materials modified with salts of cobalt and iron were studied by cyclic voltammetry in alkaline solution. Working electrode polarization modes are set using the potentiostat and the PC with the interface unit. The current-voltage graphs were obtained on a personal computer with advanced signal processing on the interface device. The relative error does not exceed 3% at the determination of the redox potential values. The potentials were recorded for the observed processes with an accuracy of ± 0.01 . The Randles – Shevchik equation was used to calculate the number of electrons in order to clarify the mechanism of electroreduction process in a flow of molecular oxygen (2 or 4). To assess the effect of electrocatalysis not only high current density can be used, but also the half-wave potential of the reduction of molecular oxygen. On the cathode side of the graph with the introduction of oxygen into the electrolyte there is a significant increase in current at the potential range from -0.2 to -0.6 V and from -0.7 to -0.9 V the increase in current occurs due to a process of electroreduction of molecular oxygen. Quantified characteristics of adsorption of molecular oxygen, such as the maximum amount of adsorption and Langmuir adsorption coefficient were determined based on the electrochemical properties. Langmuir adsorption coefficient characterizes the interaction energy of the adsorbate with the adsorbent. The data obtained can be used for further research cathodes with air (oxygen) depolarization.

Key words: oxidized graphite, thermally expanded graphite, oxygen adsorption, cyclic voltammetry, alkaline environment

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерный углеродный материал состоит из частиц (от 0,1 до 100 нм) или имеет слои или волокна такого же масштаба. В настоящее время синтезировано и изучено огромное количество различных модификаций углеродных структур (фуллерены, однослойные и многослойные нанотрубки, пеноструктуры и т.д.).

Новые углеродные материалы нашли свое применение в химических источниках тока (ХИТ) в виде катализаторов. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов, однако их высокая стоимость заставляет искать альтернативную замену. Углеродные материалы, такие как окисленный и терморасширенный графит, удовлетворяют таким требованиям как электропроводность, достаточная химическая и электрохимическая стабильность, высоко-развитая поверхность и дешевизна [1, 2].

Адсорбция газов, в том числе и кислорода, зависит не только от пористой структуры, но и от химического состояния поверхности адсорбента [3-4]. Оптимальное сочетание свойств пористой структуры и химического состояния поверхности позволяет создавать энергонасыщенные адсорбционные системы – адсорбционные аккумуляторы газов. Среди них особое внимание уделяется системе аккумуляции кислорода, широко используемого в разных областях жизнедеятельности человека. Наибольшую адсорбционную активность и емкость обычно имеют микропористые адсорбенты. Среди них высокой энергией адсорбции и удельным объемом микропор выделяются микропористые активные угли.

В данной работе представлены данные по электрокаталитической активности, электрохимическим свойствам электродов, модифицированных окисленными и терморасширенными графитами с солями металлов переходной группы ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). По результатам электрохимических исследований произведен расчет количественных характеристик адсорбции молекулярного кислорода на поверхности рабочего электрода, покрытого исследуемыми соединениями, предельной величины адсорбции a_m и лэнгмюровского коэффициента адсорбции b .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы ОГ и ТРГ получены по методике, описанной в [5]. Электрохимические исследования выполнены методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе аналогично [6-9].

Значения потенциалов в тексте и на графиках приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышает 0,03 мВ. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью $\pm 0,01$ В.

Вольт-амперные кривые измерены в интервале потенциалов от +0,5 до -1,5 В последовательно в атмосфере аргона (99,99%) и кислорода при различных скоростях изменения потенциала (V) (от 5 до 100 мВ/с).

По мере насыщения раствора кислородом ток пика растет до предельного значения, соответствующего растворимости кислорода.

С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевича [6-9] выполнен расчет количества электронов (n) для вольтамперных кривых, полученных при различных скоростях сканирования и введении в раствор электролита молекулярного кислорода до полного насыщения:

$$I_p = 272n^{3/2}SCo_2Do_2^{1/2}V^{1/2}, \quad (1)$$

где I_p – максимальный ток (ток пика), (А); S – поверхность электрода, (см^2); Co_2 – растворимость кислорода, (моль/л); Do_2 – коэффициент диффузии, ($\text{см}^2/\text{с}$); V – скорость сканирования, (В/с).

В расчетах были использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: $S = 0,071 \text{ см}^2$; $Co_2 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $Do_2 = 2,601 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [6-9].

Для построения изотермы адсорбции использовали законы Нернста и Фарадея [10, 11].

В зависимости от концентрации кислорода в растворе потенциал изменяется по уравнению:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{O_2} \quad (2)$$

Расчет концентрации кислорода проводили, используя уравнение:

$$C_{O_2} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \cdot [E - E^0]\right) \quad (3)$$

Стандартный потенциал определили из условия предельного насыщения кислорода, то есть его растворимости:

$$E^0 = E_{np} - \frac{RT}{nF} \ln S_{O_2}, \quad (4)$$

где n – эффективное число электронов; F – постоянная Фарадея, (А·с); R – универсальная газовая постоянная, (Дж/моль·К); T – температура, (К);

S_{O_2} – растворимость кислорода, (моль/л); E^0 – стандартный потенциал, (В); $E_{пр}$ – потенциал при предельном насыщении электролита кислородом (потенциал, соответствующий току пика при предельном насыщении кислорода на циклической вольтамперограмме), (В).

Величину адсорбции определяли по уравнению:

$$Q = \frac{m}{M} nF \quad \frac{m}{M} = \frac{Q}{nF} \quad (5)$$

Адсорбция – это количество адсорбированного вещества на единице площади или массы:

$$a = \frac{m}{MS} = \frac{Q}{nFS}, \quad (6)$$

где n – эффективное число электронов; m – масса адсорбируемого вещества, (г); M – молярная масса адсорбируемого вещества, (г/моль); F – постоянная Фарадея, (А·с); Q – количество электричества, (А·с); S – площадь электрода, (м²).

Для построения изотермы адсорбции проводили расчет величины адсорбции при определенной концентрации согласно уравнениям 3 и 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом циклической вольтамперометрии проведено исследование электрохимических и электрокаталитических свойств окисленных и терморасширенных графитов в щелочном растворе (0,1М КОН) в интервале потенциалов от +0,5 до -1,5 В. Типичные циклические вольтамперограммы представлены на рис. 1.

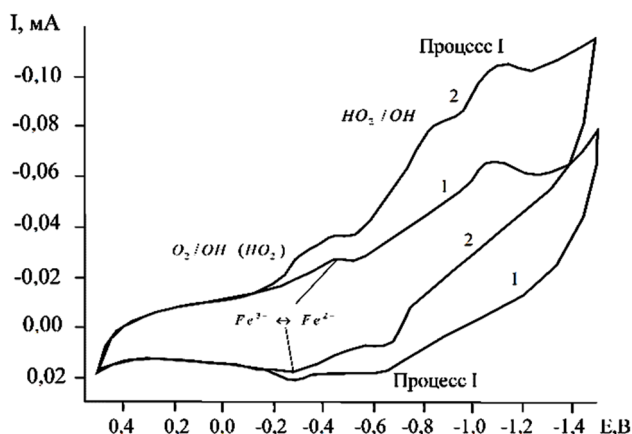


Рис. 1. Вольт-амперные кривые для электродов ОГFe в активной массе. 1 - в атмосфере аргона (полная отдувка O₂); 2 – в атмосфере кислорода (предельное насыщение). 30 циклов. V = 20 мВ/с

Fig. 1. Volt -ampere curves for the OGF electrodes in the active mass. 1 - argon (full venting of O₂); 2 - in oxygen atmosphere (saturation limit). 30 cycles. V = 20 mV/s

На катодной части кривой при введении O₂ в электролит наблюдается значительное увеличение тока в областях потенциалов -0,2 – -0,6 В и -0,7 – -0,9 В (рис. 1, кр. 2), что обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода.

Используя литературные источники [12-14], была проведена идентификация наблюдаемых электронных переходов и соотнесение катодных и анодных максимумов к процессам превращения иона металла и кислородсодержащих поверхностных групп (карбокислых, карбонильных, гидроксильных и эфирных и д.р.) – процесс I.

Модифицирование окисленного графита солями переходных металлов приводит к изменению хода вольт-амперных кривых – в области потенциалов от 0,0 до -0,6 В наблюдается образование максимумов (на катодном и анодном ходе вольт-амперной кривой), связанных с электровосстановлением (электроокислением) ионов металлов.

Электронный переход восстановления молекулярного кислорода в большинстве случаев перекрывает переход по иону металла, что проявляется в увеличении ширины катодных максимумов.

Для оценки электрокаталитического эффекта может быть использована не только плотность тока максимума – j_p , но и потенциал полуволны восстановления молекулярного кислорода – $E_{1/2}^{O_2}$ [15].

Получены физико-химические (электрохимические) свойства углеродных материалов (табл. 1).

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электрода с различными углеродными материалами

Table 1. Electrochemical parameters of redox reactions for an electrode with different carbon materials

Электрод	Процесс M ²⁺ ↔ M ¹⁺	Процесс I	j _p , мА/см ²	n	E _{1/2} (O ₂), В
	E _{red/ox} , В	E _{red/ox} , В			
ОГ _{Fe}	-0,42	-0,86	0,39	3,74	-0,27
ОГ _{Co}	-0,35	-0,95	0,37	3,50	-0,28
ОГ	-	-0,84	0,31	3,00	-0,30
ТРГ _{Fe}	-0,44	-	0,27	2,55	-0,27
ТРГ _{Co}	-0,34	-	0,25	2,42	-0,28
ТРГ	-	-	0,23	2,20	-0,30

Полученная экспериментально изотерма адсорбции молекулярного кислорода на терморасширенном графите, модифицированном солями железа, представлена на рис. 2.

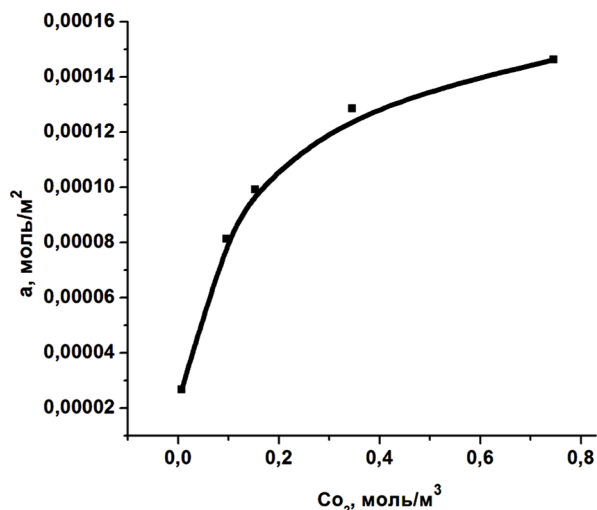


Рис. 2. Изотерма адсорбции кислорода на ТРГ_{Fe}
Fig. 2. The isotherm of oxygen adsorption on TEG_{Fe}

При построении графика, изображенного на рис. 2, в координатах $Co_2/a - Co_2$ наблюдается прямолинейная зависимость (рис. 3), которая позволяет предположить, что для описания экспериментальной изотермы адсорбции можно воспользоваться уравнением Ленгмюра.

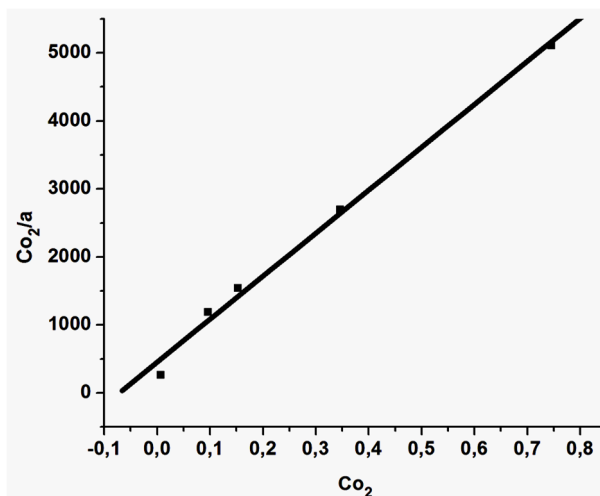


Рис. 3. Изотерма адсорбции кислорода на ТРГ_{Fe} в координатах $Co_2/a - Co_2$
Fig. 3. The isotherm of oxygen adsorption on TEG_{Fe} in coordinates $Co_2/a - Co_2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Дядин Ю.А. Графит и его соединения включения. *Соросовский образоват. журнал*. 2000. Т. 6. № 10. С. 43-49.
2. Попова О.В., Попова С.С., Ольшанская Л.Н. Перспективы использования искусственного графита из лигнина в электродах химических источников тока. *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81. № 5. С. 751-756.
3. Бобринская Е.В., Введенский А.В., Кращенко Т.Г. Адсорбция кислорода и электрокатализ на золоте в щелочной среде: состояние проблемы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 4. С. 381-405.

Таблица 2

Предельная величина адсорбции a и ленгмюровский коэффициент адсорбции b кислорода на углеродных материалах

Table 2. The adsorption limit a and Langmuir adsorption coefficient b of oxygen on carbon materials

Соединение	$a \cdot 10^5$, моль/м ²	$b \cdot 10^7$
ТРГ _{Fe}	15,8	5,84
ТРГ _{Co}	14,7	5,82
ТРГ	14,4	6,09
ОГ _{Fe}	11,0	5,82
ОГ _{Co}	9,9	5,79
ОГ	8,6	5,83

Количественные характеристики адсорбции молекулярного кислорода на поверхности рабочего электрода, покрытого исследуемыми соединениями, предельная величина адсорбции a и ленгмюровский коэффициент адсорбции b представлены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что наибольшей электрокаталитической активностью и адсорбционной способностью обладает терморасширенный графит, модифицированный солями железа.

Полученные данные могут быть использованы для дальнейших исследований катодов с воздушной (кислородной) деполяризацией.

Таким образом, проведены электрохимические исследования различных углеродных материалов, модифицированных солями переходных металлов. По результатам исследований получены количественные характеристики адсорбции: предельная величина адсорбции a и ленгмюровский коэффициент адсорбции b .

В представленных углеродных материалах ленгмюровский коэффициент адсорбции, характеризующий энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом, имеет схожие значения, а предельная величина адсорбции имеет более высокие значения для образцов с ТРГ. Наибольшей адсорбционной способностью обладает ТРГ, модифицированный солями железа.

REFERENCES

1. Dyadin Yu.A. Graphite and its inclusion compounds. *Soros Educational Journal*. 2000. V. 6. N 10. P. 43-49 (in Russian).
2. Popova O.V., Popova S.S., Ol'shanskaya L.N. Prospects for using artificial graphite produced from lignin in electrodes of chemical power cells. *J. Appl. Chem*. 2008. V. 81. N 5. P. 786-791. DOI: 10.1134/s107042720805011x.
3. Bobrinskaya E.V., Vvedenskiy A.V., Krashchenko T.G. The adsorption of oxygen and electrocatalysis on gold in alkaline environment: state of the problem. *Kondensirovannye*

4. Губкина М.Л., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Каргель Н.Т. Адсорбция кислорода на углеродных сенсорах кислорода по данным газовой хроматографии. *Структура и динамика молекулярных систем*. 2003. Т. 10. № 3. С. 10-16.
5. Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П. Оптимизация режима окисления природного графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 11-13.
6. Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Базанов М.И., Ершова Т.В. Метод циклической вольтамперометрии для исследования окисленного графита в щелочном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 109-112.
7. Филимонов Д.А., Базанов М.И., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Шенников Д.В. Электрохимические исследования терморасширенного графита в щелочной среде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 10-13.
8. Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В. Метод циклической вольтамперометрии для электрохимических исследований графитовых материалов в щелочной среде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 60-63.
9. Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Леонтьев Н.А., Ершова Т.В. Электрохимические свойства терморасширенных и окисленных графитов, модифицированных солями переходных металлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 55-59.
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк. 1984. 519 с.
11. Кравцов В.И., Красиков Б.С., Цвентарный Е.Г. Руководство к практическим работам по электрохимии. Л.: ЛГУ. 1979. 216 с.
12. Майрановский В.Г. Электрохимия порфиринов. В изд. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука. 1987. С. 127-181.
13. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974г. 552 с.
14. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
15. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. Электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-трифенилкоррола и его комплексов с Mn(III), Co(III), Cu(III) и Zn(II). *Электрохимия*. 2012. Т. 48. Вып. 9. С. 905-910.
4. *sredy i mezhfaznye gratitsy*. 2014. V. 16. N 4. P. 381-405 (in Russian).
4. Gubkina M.L., Vartapetyan R.Sh., Voloshchuk A.M., Cartel N.T. The adsorption of oxygen on carbon oxygen sensors according to gas chromatography. *Struktura i dinamika molekularnykh sistem*. 2003. V. 10. N 3. P. 10-16 (in Russian).
5. Yudina T.F., Bratkov I.V., Ershova T.V., Smirnov N.N., Beiyliina N.Yu., Mayanov E.P. Conditions optimization of natural graphite oxidation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 5. P. 11-13 (in Russian).
6. Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V., Bazanov M.I., Ershova T.V. Cyclic voltammetry method for study of oxidized graphite in alkaline solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 109-112 (in Russian).
7. Filimonov D.A., Bazanov M.I., Yudina T.F., Ershova T.V., Shchennikov D.V. Electrochemical investigations of thermal expanded graphite in alkaline medium. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 4. P. 10-13 (in Russian).
8. Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V., Ershova T.V. Method of cyclic voltammetry for electrochemical studies of graphite materials in alkaline medium. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 2. P. 60-63 (in Russian).
9. Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V., Leontiev N.A., Ershova T.V. Thermally expanded graphite and oxidized graphite modified with transition metal salts: electrochemical properties. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 3. P. 55-59 (in Russian).
10. Antropov L.I. Theoretical electrochemistry. M.: Vysh. Shkola. 1984. 519 p. (in Russian).
11. Kravtsov V.I., Krasikov B.S., Tsvetarny E.G. Guide to practical work on the electrochemistry. L.: Leningrad State University. 1979. 216 p. (in Russian).
12. Maiyranovskiy V.G. Electrochemistry of porphyrins. In: Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Applications. M.: Nauka. 1987. P. 127-181 (in Russian).
13. Galus Z. Theoretical fundamentals of electrochemical analysis. M.: Mir. 1974. 552 p. (in Russian).
14. Tarasevich M.R. Electrochemistry of carbon materialov. M.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).
15. Bazanov M.I., Berezina N.M., Karimov D.R., Berezin D.B. Electrochemical and Electrocatalytic Properties of meso-Triphenylcorrole and its Complexes with Mn(III), Co(III), Cu(III) and Zn(II). *Elektrokhimiya*. 2012. V. 48. N 9. P. 905-910 (in Russian).

Поступила в редакцию 24.10.2016
Принята к опубликованию 27.12.2016

Received 24.10.2016
Accepted 27.12.2016