_____ ДИАГНОСТИКА ___ ПЛАЗМЫ

УДК 537.528+533.9.01

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА С ЖИДКИМ АНОДОМ И ЖИДКИМ КАТОДОМ НАД ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НИТРАТА ЦИНКА

© 2019 г. Д. А. Шутов^{а, *}, А. И. Артюхов^а, А. Н. Иванов^а, В. В. Рыбкин^{а, **}

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: shutov@isuct.ru **e-mail: rybkin@isuct.ru Поступила в редакцию 05.03.2019 г. После доработки 29.04.2019 г. Принята к публикации 23.05.2019 г.

Приводятся результаты систематических измерений электрофизических и энергетических характеристик плазмы газового разряда постоянного тока в контакте с жидкостью. Разряд возбуждался в воздухе, при атмосферном давлении, над водными растворами Zn(NO₃)₂. Исследования проводились для двух случаев – жидкого анода и жидкого катода. Использовалась Н-образная плазменнорастворная ячейка, плечи которой были разделены мембраной, так что влиянием возможных химических и/или электрохимических процессов, на погруженном в раствор электроде, в одной части ячейки, на характеристики системы металл-плазма-раствор, в другой части ячейки, можно было пренебречь. Ток разряда менялся от 20 до 80 мА, концентрацию раствора (по цинку) изменяли в диапазоне от 5 до 100 ммоль/л. Получены вольтамперные характеристики разряда, измерены значения напряженности электрического поля, приэлектродных падений потенциала. По результатам геометрических измерений разряда рассчитаны плотности тока, как в положительном столбе, так и в области контактного пятна разряда с раствором. По результатам оптических измерений определены колебательные температуры колебательно-возбужденных молекул азота в состоянии $N_2(C^3\Pi_n)$, и температуры нейтральной компоненты плазмы. Рассчитаны приведенные напряженности электрического поля для всего диапазона исследуемых концентраций и токов разряда. Проведено сравнение полученных результатов для разрядов с жидким катодом и жидким анодом. Результаты работы являются новыми и будут полезны при моделировании плазмы газового разряда, с целью, в частности, расчета концентраций и потоков активных частиц из плазмы в раствор.

DOI: 10.1134/S0367292119100068

1. ВВЕДЕНИЕ

Область применения плазменно-растворных систем, т. е. таких систем, в которых плазма газового разряда находится в контакте с жидкой фазой, существенно расширилась в последние годы [1]. Не вдаваясь в детальное перечисление конкретных прикладных задач, решаемых с помощью воздействия плазмы на растворы, стоит выделить, пожалуй, два основных направления. Вопервых, это использование плазмы как инструмента химической активации водных растворов [2]. в результате которой в растворе могут протекать различного рода окислительно-восстановительные реакции, такие как деструкция органических соединений, восстановление металлов, синтез неорганических соединений. Во-вторых, это использование плазмы в качестве инструмента, вызывающего неравновесный перенос компонентов раствора в зону разряда, с последующим

их возбуждением, что позволяет использовать плазменно-растворные системы, например, в качестве аналитического инструмента для определения содержания металлов в растворах [3].

Конструктивно, наиболее простой реализацией системы плазма—раствор является разряд постоянного тока, горящий между металлическим электродом и поверхностью жидкости. Наиболее подробно исследованы разряды между металлическим анодом и раствором, так называемые разряды с жидким катодом [2, 4]. В этом случае поверхность раствора подвергается интенсивной ионной бомбардировке. Поток энергетических ионов вызывает как интенсивные химические превращения в растворе, так и его эффективное распыление, вполне удовлетворительные для большинства практических приложений. Однако в последние несколько лет появились приложения, в которых плазменно-растворные системы с



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – настраиваемый шаговый двигатель, *2* – заостренный титановый электрод, *3* – разряд, *4* – полупроницаемая мембрана, *5* – мультиметр TrueRMSFluke 280, *6* – источник постоянного тока, *7* – погружной титановый электрод, *8* – рабочий раствор, *9* – Н-образная химическая ячейка.

жидким катодом либо не могут обеспечить протекание целевого процесса, например, синтез бинарных соединений возможен только в случае, если раствор выступает в роли анода [5–7]; либо эффективность систем с жидким анодом существенно выше для целей определения содержания металлов в растворах, как, в частности, показано в работах [8, 9].

Ясно, что неэмпирическое объяснение протекающих в жилком аноде процессов требует понимания не только процессов в растворе, но и, как минимум, знания потоков частиц плазмы на поверхность жидкого анода, что подразумевает необходимость создания адекватных физико-химических моделей плазмы в таких системах. А для такого рода моделирования необходимо иметь набор электрофизических характеристик, выступающих в роли входных параметров, и набор параметров, которые могут выступать в качестве критериев адекватности модели. Однако известны лишь единичные работы, в которых исследовались характеристики плазмы, находящейся в контакте именно с жидким анодом. Так, в работах [10, 11] исследованы вольтамперные характеристики, определены плотности тока разряда и напряженности электрического поля над растворами NaCl и/или технической воды. В работе [12], также для разряда над раствором хлорида натрия фиксированной концентрации, авторами определялись приэлектродные падения потенциала, напряженности поля в положительном столбе

разряда, и газовые температуры для вариантов конфигурации плазменно-растворной системы разряда постоянного тока с жидким катодом и жидким анодом.

Целью данной работы было систематическое исследование электрофизических и энергетических характеристик плазмы газового разряда, горящего в воздухе атмосферного давления в контакте с водным раствором Zn(NO₃)₂. Выбор состава жидкой фазы обусловлен перспективами применения таких растворов для плазменно-растворного синтеза цинксодержащих соединений сложной химической природы [6].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ГОРЕНИЯ РАЗРЯДА

Эксперименты проводились с использованием Н-образной стеклянной ячейки, разделенной полимерной мембраной (целлофан), объемом 0.270 л (рис. 1). В качестве рабочего раствора использовался водный раствор нитрата цинка (Zn(NO₃)₂), ч. д. а. (чистый для анализа), концентрация которого варьировалась от 5×10^{-3} до 0.1 моль/л. Расстояние электрод-раствор составляло 0.01 м, ток разряда варьировался в интервале 20–80 мА. В качестве материала металлических электродов использовался титан. Исследовались два варианта конфигурации плазменно-раствор-



Рис. 2. Падение напряжения на растворе в системе с жидким анодом (*I*) и с жидким катодом (*2*) при I = 40 мА в зависимости от концентрации раствора, а также в системе с жидким анодом при концентрациях: 3 - 0.005 моль/л, 4 - 0.05 моль/л, 5 - 0.1 моль/л, в зависимости от тока разряда.

ной системы: 1) система с жидким катодом (ЖК), 2) с жидким анодом (ЖА).

Каждая экспериментальная точка, приведенная в результатах, определялась не менее чем по пяти сериям независимых экспериментов. Случайная погрешность измерений определялась с доверительным интервалом 0.95.

Напряженность электрического поля в положительном столбе разряда и падение потенциала на электродах рассчитывались из анализа зависимостей изменения напряжения на разрядном промежутке от расстояния металлический электрод-поверхность электролита, используя метод перемещающегося электрода. После зажигания разряда, и стабилизации тока разряда, межэлектродное расстояние изменялось автоматической системой перемещения электрода с программируемым шаговым двигателем, со скоростью 5×10⁻⁴ м/с. С помощью прецизионного вольтметра TrueRMSFluke 280 в процессе перемещения электрода автоматически, с периодичностью 1 измерение в секунду, регистрировалось суммарное падение напряжения на разрядном промежутке и растворе. Ток разряда при этом поддерживался постоянным. Момент касания электродом раствора отмечается относительно резким снижением регистрируемого сигнала, после чего движение электрода прекращается. Величина этого сигнала принималась равной падению напряжения на растворе. Глубина погружения электрода в раствор не превышает 5×10^{-4} м. Падение

напряжения на растворе U_p сильно зависит от концентрации, слабо растет с увеличением тока разряда, и не зависит от полярности раствора (рис. 2). Разница суммарного падения напряжения и падения напряжения на растворе принималась равной падению напряжения на самом разряде U.

Полученные значения падения напряжения на разрядном промежутке при различных межэлектродных расстояниях U = f(d) линейно аппроксимировались. При этом коэффициент парной корреляции был не хуже 0.98. Угловой коэффициент данной зависимости дает напряженность электрического поля в положительном столбе разряда, Е. Экстраполяция зависимости к значению d = 0 дает сумму величин приэлектродных падений потенциала (катодного и анодного, U_c и U_a соответственно). В случае разряда с жидким катодом и металлическим анодом U_c, U_a, и велилинейной чина. отсекаемая зависимостью U = f(d) на оси ординат является катодным падением потенциала вблизи жидкого электрода.

Характерные размеры разряда, необходимые для расчета плотности тока, находились по фотографиям разряда, сделанным цифровой камерой. Измерялись диаметр контактного пятна разряда с раствором (d_{spot}), и диаметр разряда на середине его высоты (d_{pc}). Следует отметить, что в случае разряда с ЖА на поверхности раствора наблюдались признаки самоорганизации анодного пятна 1010



Рис. 3. Внешний вид разряда с жидким анодом (а) и жидким катодом (б): C = 0.005 моль/л, I = 40 мА.

(рис. 3). В случае разряда с ЖК самоорганизации не наблюдалось.

Для регистрации спектров излучения разряда в интервале длин волн 200–400 нм использовали спектрофотометр Avaspec-3648 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Реальная разрешающая способность составляла 0.17 нм. Излучение зоны разряда, включая анодную и катодную области, фокусировалось кварцевой линзой на входное окно волоконного световода, через который попадало на входную щель. Регистрация спектра в цифровой форме и его обработка осуществлялась с помощью программного обеспечения из комплекта спектрофотометра. Интенсивности полос излучения $I_{V',V''}$ $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 5$, $4 \rightarrow 6$ для переходов $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ находились путем интегрирования контуров полос. Полученные данные перестраивались в координатах $\ln[(A_{0.1}/A_{V',V''})(I_{V',V''}/I_{0.1})] =$ $= f(\Delta E_{V'}), (A_{V',V''} - вероятность соответствующе$ $го перехода, а <math>\Delta E_{V'}$ - колебательная энергия соответствующего состояния, отсчитанная от V' = 0) и обрабатывалась методом наименыших квадратов. Тангенс угла наклона определял колебательную температуру состояния $N_2(C^3\Pi_u)$.

Для определения вращательной температуры моделировался спектр излучения полосы молекул азота в интервале длин волн, соответствующей переходу $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, V=0-2)$. В качестве данных при моделировании использовались молекулярные постоянные указанного перехода [13], и экспериментально определенная аппаратная функция спектрометра. Вращательная температура молекул азота, которая в условиях наших экспериментов отождествляется с газовой, использовалась как подгоночный параметр в процедуре минимизации отклонения расчетного и измеренного частично разрешенного профиля полосы $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, V=0-2)$.

Мы отождествляем вращательную температуру молекул N₂(C³П_u) с газовой, исходя из следующих соображений. Для того чтобы вращательная температура совпадала с поступательной, необходимо, чтобы характерное время вращательной релаксации τ_{rot} было гораздо меньше времени тушения C³П_u, V = 0 в других процессах, таких как излучательная рекомбинация и тушение тяжелыми частицами. Радиационное время жизни C³П_u, V = 0 составляет $\tau_r = 4.45 \times 10^{-8}$ с [14]. Константы скоростей тушения молекулами N₂, O₂, H₂, CO и H₂O составляют ~10⁻¹⁰ см³/с [15]. При давлении $P = 10^5$ Па и для диапазона температур 300–2000 К это дает время тушения ~(0.4–2.8)×10⁻⁹ с. Для оценки времени вращательной релаксации можно записать

$$\tau_{rot} = \left(\frac{V\sigma N}{Z}\right)^{-1} = \left(\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\frac{\sigma P}{ZkT}\right)^{-1},\qquad(1)$$

где *V* – скорость относительного движения, σ – газокинетическое сечение сталкивающихся частиц, *Z* – среднее число газокинетических столкновений, приводящих к релаксации, *m* – приведенная масса, *P* – давление. Для молекул азота газокинетический диаметр равен 3.5 × 10⁻⁸ м [16], а *Z* ≈ 6 [17]. При атмосферном давлении и для диа-

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ том 45 № 11 2019



Рис. 4. Напряженность электрического поля в положительном столбе разряда с жидким анодом (а) и жидким катодом (б) при концентрациях раствора: *1* – 0.005 ммоль/л, *2* – 0.05 ммоль/л, *3* – 0.1 ммоль/л.

пазона температур 300–200 К получаем $\tau_{rot} \approx (0.8-2.2) \times 10^{-12}$ с. Таким образом, в случае разряда атмосферного давления вращательная температура должна совпадать с поступательной температурой в широком диапазоне температур.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рост тока разряда при фиксированных концентрациях раствора приводит к падению напряженности электрического поля (от ~1200 до ~850 В/см) для всех концентраций раствора (рис. 4), как в ЖК, так и в ЖА-системах. Отметим, что в работе [12] отмечалось различие в величине напряженности поля: в ЖА-системе поле превышало таковое в ЖА-системе на ~300 В/см, в диапазоне токов разряда 30—50 мА. Напряженности поля от концентрации раствора не зависят, во всяком случае, в пределах погрешности экспери-



Рис. 5. Приэлектродные падения потенциала в системе с жидким анодом (а) и с жидким катодом (б) при концентрациях раствора: 1 - 0.005 моль/л, 2 - 0.05 моль/л, 3 - 0.1 моль/л.

мента. Приэлектродные падения потенциалов для разрядов с жидким катодом и жидким анодом существенно отличаются по величине (рис. 5). Так, для ЖК-системы величина катодного падения потенциала составляет ~ (350 ± 100) В. В отличие от напряженности поля, катодное падение потенциала в системе с жидким катодом, в пределах погрешности эксперимента, не зависит не только от концентрации раствора, но и от тока разряда. Падение потенциала в системе с жидким анодом, в диапазоне токов разряда 40-80 мА, также не зависит от параметров разряда и концентрации, и составляет ~(70 ± 50) В. Исключением является высокое значение указанной величины, при минимальном исследованном токе 20 мА. Однако следует упомянуть, что при данном токе наблюдается нестабильное горение разряда, что может быть связанно с конструкцией источника питания газоразрядной системы, и наглядно демонстрируется большой величиной случайной погрешности измерений (рис. 5а). Очевидно, что различие между катодными падениями потенциала в исследованных системах можно объяснить различием в эффективности электронной эмиссии из металла, и из раствора.

Для разряда с жидким анодом увеличение тока разряда сопровождается относительно быстрым ростом диаметра анодного пятна на поверхности раствора (рис. 6а). Такого же рода закономерности наблюдаются для диаметра разряда, измеренного на половине его высоты (рис. 6б). Рост тока разряда компенсируется ростом диаметра, и как следствие, плотность тока в анодном пятне с



Рис. 6. Диаметр контактной области разряда с раствором (а) и диаметр столба разряда на середине его высоты (б) при концентрациях раствора: *1* – 0.005 моль/л, *2* – 0.1 моль/л. Точки без заливки – жидкий анод, точки с заливкой – жидкий катод.

увеличением тока разряда не меняется (рис. 7а), а плотность тока на середине высоты разряда даже демонстрирует тенденцию к уменьшению (рис. 7б). Увеличение концентрации электролита приводит к увеличению характерных размеров разряда (рис. 6), и разряды над слабо концентрированными растворами характеризуются более высокой плотностью электрического тока, чем разряды над концентрированными растворами.

Диаметры катодного пятна в случае ЖК разряда, с ростом тока, растут медленнее, чем размеры анодного пятна для ЖА-разряда. Следствием этого является иной характер поведения плотности тока с изменением тока разряда. Для разряда с жидким катодом плотность тока нелинейно растет по мере увеличения тока разряда (рис. 7).



Рис. 7. Плотность электрического тока разряда в области его контакта с раствором (а), и на середине высоты разряда (б), при концентрациях раствора: *1* – 0.005 моль/л, *2* – 0.1 моль/л. Точки без заливки – жидкий анод, точки с заливкой – жидкий катод.

Концентрационная зависимость диаметров в случае ЖК-разряда выражены слабее, чем ЖА-разряда (рис. 6). Тем не менее при расчете, например, концентрации электронов в положительном столбе разряда, с использованием уравнения электропроводности, пренебрегать влиянием концентрации на плотность тока разряда нельзя.

Спектры излучения разряда являются типичными для плазменно-растворных систем (рис. 8). Здесь наблюдаются полосы γ -системы NO(A² $\Sigma \rightarrow X^2\Pi$), OH(A² $\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) и второй положительной системы N₂(C³ $\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$). Различаются лишь абсолютные интенсивности излучения полос перечисленных компонентов. Однако обращает на себя внимание тот факт, что в спектре излучения разряда с жидким анодом, в области третьей се-



Рис. 8. Участок спектра излучения разряда: C = 0.005 моль/л, I = 40 мА. Спектры нормированы по полосе перехода $0-0 \text{ N}_2(\text{C}^3\Pi_{\text{u}} \rightarrow \text{B}^3\Pi_{\text{g}}).$

квенции второй положительной системы излучения азота присутствует ярко выраженная полоса

излучения молекулярного иона азота N_2^+ ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$), рис. 8. Очевидно, это делает упомянутую третью секвенцию неприменимой при определении энергетических характеристик плазмы газового разряда с ЖА. Колебательная температура (рис. 9) слабо изменялась с ростом тока разряда, и с изменением концентрации раствора. Можно отметить небольшое систематическое превышение колебательной температуры в ЖК-системе по сравнению с ЖА-разрядом.

Анализ процессов, протекающих в разряде, требует знания температуры газа. С ростом тока разряда вращательная температура, отождествляемая в такого рода разрядах с газовой, оставалась неизменной (рис. 10). Изменение концентрации также не приводит к значительным изменениям температуры, во всяком случае, в пределах погрешности измерений. Обращает на себя внимание существенное различие в температуре газа в ЖК- и в ЖА-системах. Для разряда с жидким катодом температура газа лежит в диапазоне 1600 ± ± 400 К. Эти значения неплохо согласуются с данными, полученными ранее различными авторами для разрядов с жидким катодом в воздухе над дистиллированной водой, над растворами органических и неорганических соединений [2, 18]. В то же время, температура нейтральной компоненты газа в ЖА-системе, по результатам наших измерений, меньше, чем таковая в ЖК-системе (рис. 8а). Наши измерения показывают рост температуры с увеличением тока разряда в диапазоне 900-



Рис. 9. Колебательные температуры $N_2(C^3\Pi_u)$ в системе с жидким анодом (*a*) и с жидким катодом (*б*) при концентрациях раствора: 1 - 0.005 моль/л, 2 - 0.05 моль/л, 3 - 0.1 моль/л.

1200 К, тогда как, например, в работе [12] различия в температуре газа для различной конфигурации плазменно-растворной системы не наблюдаются.

Рассчитанная по уравнению состояния газа концентрация нейтральных частиц использовалась для расчета приведенной напряженности



Рис. 10. Газовые температуры в системе с жидким анодом (*a*) и с жидким катодом (*б*) при концентрациях раствора: 1 - 0.005 моль/л, 2 - 0.05 моль/л, 3 - 0.1 моль/л.



Рис. 11. Приведенные напряженности электрического поля в системе с жидким анодом (ЖА) и с жидким катодом (ЖК).

электрического поля (рис. 11). Приведенная напряженность электрического поля зависит от параметров разряда, слабо падает с ростом тока, но не зависит от концентрации рабочего раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были получены значения напряженности поля, вращательная и колебательная температуры газа, плотность тока и приэлектродные падения потенциала для тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе над растворами нитрата цинка для конфигурации разрядов с жидким анодом и катодом. Все параметры разряда, кроме плотности тока слабо зависят от концентрации раствора, но существенно отличаются для каждого из типов разряда (жидкий анод и жидкий катод). Полученные экспериментальные данные будут являться фундаментом при численном моделировании плазмы газовых разрядах с жидкими анодами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 3.1371.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.D.E., Graham W.G., Graves D.B., Hofman-Caris R.C., Maric D., Reid J.P., Ceriani E., Fernandez Riva D., Foster J.E., Garrick S.C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb J., Krcma F., Lukes P., Machala Z., Marinov I., Mariotti D., Mededovic Thagard S., Minakata D., Neyts E.C., Pawlat J., Petrovic Z.Lj., Pflieger R., Reuter S., Schram D.C., Schröter S., Shiraiwa M., Tarabová B., Tsai P.A., Ver*let J.R.R., von Woedtke T., Wilson K.R., Yasui K., Zvere-va G. et al.//* Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 053002. https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002

- Рыбкин В.В., Шутов Д.А. // Физика плазмы. 2017. Т. 43. С. 929. https://doi.org/10.1134/S1063780X17110071
- Jamroz P., Greda K., Pohl P. // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2012. V. 41. P. 105.. https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.002
- Bruggeman P., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 053001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001
- Kim S.-H., Choi H.-S., Jung K.-D. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 1387. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01504
- Шутов Д.А., Смирнова К.В., Иванов А.Н., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 69. https://doi.org/10.1134/S0018143917010118
- Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2018. V. 38. P. 107. https://doi.org/10.1007/s11090-017-9856-0
- Xiong Q., Yang Z., Bruggeman P.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48 P. 424008. https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424008
- Greda K., Swiderski K., Jamroz P., Pohl P. // Anal. Chem. 2016. V. 88. P. 8812. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02250
- Гайсин А.Ф. // Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43. № 5. С. 684.

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ том 45 № 11 2019

- 11. Гайсин А.Ф., Насибуллин Р.Т. // Физика плазмы. 2011. Т. 37. С. 859. https://doi.org/10.1134/S1063780X11090078
- 12. *Сироткин Н.А., Титов В.А.* // Прикладная физика. 2016. № 6. С. 25.
- 13. *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure: constants of diatomic molecules. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1979. 716 p.
- 14. Nicholls R.W. // Ann. Geophys. 1964. V. 20. P. 144.
- 15. *Pancheshnyi S.V.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 294. P. 523.
- Таблицы физических величин: Справочник / Ред. И.К. Кикоин. М.: Атомиздат, 1976.
- 17. Елецкий А.В. Явления переноса в слабоионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975.
- Шукуров А.Л., Манукян А.С., Шутов Д.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. С. 4. https://doi.org/10.6060/tcct.20165912.5413