

УДК 544.6.018.462: 544.236.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СТЕКЛАХ СИСТЕМ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

<sup>1</sup>Соколов И.А., <sup>2</sup>Крийт М.Е., <sup>2</sup>Пронкин А.А., <sup>2</sup>Нараев В.Н.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»,  
Санкт-Петербург, e-mail: office@spbstu.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, e-mail: office@technolog.edu.ru

Доказано, что ток, протекающий через ячейку  $\text{Hg}(\text{Na})|\text{стекло}|\text{Hg}$ , где состав стекла составляет  $0,257\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,092\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,230\text{ZnO}\cdot 0,421\text{P}_2\text{O}_5$ , стремится к стационарной величине по мере возрастания времени электролиза. При последовательном увеличении приложенного потенциала характер зависимости  $I=f(\tau)$  (где  $I$  – сила тока, а  $\tau$  – время) сохраняется. Для стекла  $0,206\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,074\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,278\text{ZnO}\cdot 0,442\text{P}_2\text{O}_5$ , также использованного в качестве ТЭЛ, в электрохимической ячейке получены аналогичные зависимости  $I=f(\tau)$ . Показано, что при потенциалах от 100 до ~ 600 мВ электронный ток насыщения не зависит от приложенного напряжения. Возрастание тока при  $U \geq 700$  мВ возможно обусловлено достижением величин, отвечающих разложению полярных структурно-химических единиц (образовавшихся в процессе синтеза исследуемых стекол:  $\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]^-$ ;  $\text{Na}^+[\text{O}\cdot\text{PO}_{3/2}]^-$ ), при диссоциации которых образуются ионы, обеспечивающие перенос электричества через стекло. Форма вольтамперной кривой свидетельствует о том, что в изученных стеклах преобладает электронная проводимость ( $\sigma_e$ ), которая для стекла  $0,275\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,092\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,230\text{ZnO}\cdot 0,421\text{P}_2\text{O}_5$  составила  $\sigma_e = (1-6) \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , а для стекла  $0,206\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,074\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,278\text{ZnO}\cdot 0,442\text{P}_2\text{O}_5$   $\sigma_e = (3-8) \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . В поляризованной ячейке ток сложным образом изменяется во времени. Полученные результаты носят качественный характер, однако линейная зависимость  $\lg \sigma = f(1/T)$  позволяет предположить, что в интервале температур измерения электропроводности (от 25 до 300 °С) характер подвижности не изменяется, и в этом интервале температур вклад электронной составляющей электропроводности составляет  $10^{-3}-10^{-4}\%$  в общую проводимость изученных стекол.

**Ключевые слова:** твердые электролиты, ионная составляющая, электрическая проводимость, энергия активации, плотность, концентрация

## INVESTIGATIONS OF THE ELECTRONIC COMPONENTS OF THE ELECTRIC CONDUCTIVITY SYSTEMS IN GLASSES $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

<sup>1</sup>Sokolov I.A., <sup>2</sup>Kriy M.E., <sup>2</sup>Pronkin A.A., <sup>2</sup>Naraev V.N.

<sup>1</sup>FGBOU VPO «Saint Petersburg State Polytechnical», St. Petersburg, e-mail: postbox@stu.neva.ru;

<sup>2</sup>FGBOU VPO «St Petersburg State Institute of Technology (Technical University)», Saint-Petersburg,  
e-mail: office@technolog.edu.ru

It is proved that the current flowing through the cell  $\text{Hg}(\text{Na})|\text{Glass}|\text{Hg}$ , where the glass is  $0,257 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 0,092 \text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 0,230 \text{ ZnO}\cdot 0,421 \text{ P}_2\text{O}_5$  tends to a stationary value with increasing time of electrolysis. The sequential increase in the applied potential dependence  $I=f(\tau)$  (where  $I$  – current, and  $\tau$  – time) is retained. Glass  $0,206 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 0,074 \text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 0,278 \text{ ZnO}\cdot 0,442 \text{ P}_2\text{O}_5$ , also used as Tal, in the electrochemical cell shown similar dependence  $I=f(\tau)$ . It is shown that at potentials from 100 to ~ 600 mV electron saturation current is independent of the applied voltage. The increase in current at  $U \geq 700$  mV possible by advances values corresponding to the decomposition of the polar structural chemical units (formed during the synthesis of the studied glasses:  $\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]^-$ ;  $\text{Na}^+[\text{O}\cdot\text{PO}_{3/2}]^-$ ) at dissociation which ions are formed to ensure the transfer of electricity through the glass. The form of the current-voltage curve indicates that in the studied glasses predominant electronic conductivity ( $\sigma_n$ ), designed for glass  $0,275 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 0,092 \text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 0,230\text{ZnO}\cdot 0,421 \text{ P}_2\text{O}_5$  was  $\sigma_e = (1-6) \cdot 10^{-12} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , glass  $0,206 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 0,074 \text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 0,278 \text{ ZnO}\cdot 0,442 \text{ P}_2\text{O}_5$   $\sigma_e = (3-8) \cdot 10^{-12} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . A polarized cell current complex way change over time. These results are qualitative in nature, but the linear dependence of  $\lg \sigma = f(1/T)$  suggests that in the temperature measurements of conductivity (25 to 300 °C) the nature of the mobility does not change in this temperature range the contribution of the electronic component of the electrical meets  $10^{-3}-10^{-4}\%$  in the overall conductivity of the studied glasses.

**Keywords:** solid electrolytes, ionic component, electrical conductivity, activation energy, density, concentration

Теоретические исследования в области ионики твердого тела направлены на изучение природы носителей тока, механизма их миграции, а также температурной зависимости электрической проводимости и строения твердых электролитов. Полученные сведения позволяют создать новые «суперионные» твердые электролиты и изучить возможности их использования в качестве материала для изготовления разнообразных электрохимических датчиков, сверх-

емких электролитических конденсаторов (ионистров), элементов градиентной оптики, твердых электролитов в химических источниках тока и т.п. Однако необходимо отметить, что работ, посвященных экспериментальному определению природы носителей тока, сравнительно не много. Отсутствие подобных сведений часто приводит к ошибочным выводам о природе мигрирующих частиц, механизме ионного транспорта и приэлектродных процессов, что

ограничивает возможность практического применения вновь разработанных твердых электролитов и искажает теоретические представления об их строении.

С практической точки зрения особый интерес представляют твердые электролиты, носителями электрического тока в которых являются ионы с невысокой эквивалентной массой. Кроме того, в научной литературе отмечается, что введение в состав оксидных стекол на основе  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$  и т.п. солей элементов VI и VII групп Периодической системы химических элементов сопровождается заметным возрастанием электрической проводимости, что открывает новые возможности их практического применения и представляет значительный теоретический интерес с точки зрения влияния этих соединений на структуру вновь синтезированных стеклообразных композиций и механизм миграции в них носителей электрического тока.

Исходя из общетеоретических представлений, носителями электрического тока в твердом теле могут быть несольватированные ионы (как катионы, так и анионы), а также электроны, либо комбинации этих частиц. Стеклообразные композиции, в которых носителями электрических зарядов являются ионы, представляют интерес как с теоретической, так и с точки зрения их практического применения. При этом представляется возможным использование таких преимуществ стекольной технологии, как хорошая воспроизводимость физико-химических свойств, высокие механические характеристики, плавное изменение свойств в зависимости от химического состава, малая чувствительность к примесям и т.п. Особое внимание среди всех физико-химических свойств, привлекают свойства, обусловленные миграцией заряженных частиц в объеме стекла. Однако в литературе пока нет единой точки зрения на изменение физико-химических свойств связанных с миграцией носителей тока даже в наиболее изученных силикатных и боратных стеклах.

**Целью настоящей работы** являлось исследование электронной составляющей в процессах переноса электричества в стеклах систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### Материалы и метода исследований

Изученные стекла синтезировались из реактивов марки «хч» и «чда» при температуре 1150–1200 °С в течение двух часов<sup>1</sup>. Полученные образцы отжигались при 380–390 °С в течение ~ 2 часов, а затем вместе с муфелем самопроизвольно охлаждались до ком-

натной температуры со средней скоростью ~ 0,2 град/мин. Состав шихты корректировался в соответствии с результатами химического анализа, выполненного на приборе КВАНТ-2А атомно-адсорбционным методом. Качество отжига контролировалось поляризационно-оптическим методом.

Стационарная электрическая проводимость стекла была измерена на постоянном токе с использованием активных амальгамных электродов. Для исключения возможной поверхностной проводимости на образцы (при измерении электрических свойств) наносился охранный электрод (в соответствии с требованиями ГОСТ 6433.2–71), который заземлялся.

Температурная зависимость электрической проводимости измерялась в режимах нагревания и охлаждения через ~ 30 минут после установления заданной температуры. Явлений гистерезиса наблюдалось, а зависимость  $\lg \sigma = f(1/T)$  имела линейный характер [4].

Энергия активации электропроводности ( $E_\sigma$ ) рассчитывалась, исходя из температурной зависимости удельной электрической проводимости вида:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right); \quad (1)$$

$$E_\sigma = E_{\text{дисс}} + 2E_a, \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура по шкале Кельвина;  $E_{\text{дисс}}$  – энергия диссоциации полярных фрагментов структуры;  $E_a$  – энергия активации единичного смещения диссоциированного иона.

Плотность стекол определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания образцов в толуоле и воспроизводилась с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> для образцов одной варки [4]. Полученные значения плотности использовались для расчета объемной концентрации иона натрия:

$$[\text{Na}^+] = \frac{2d \cdot \omega_{\text{Na}_2\text{O}}}{100 \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}}}, \quad (3)$$

где  $[\text{Na}^+]$  – объемная концентрация ионов натрия, моль/см<sup>3</sup>;  $M_{\text{Na}_2\text{O}}$  – молекулярный вес  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\omega_{\text{Na}_2\text{O}}$  – массовая доля оксида натрия;  $d$  – плотность стекла, г/см<sup>3</sup>.

В [4], используя методику Гитторфа, было найдено, что в переносе электрического тока участвуют ионы натрия, среднее значение истинных чисел переноса ( $\eta_{\text{Na}}$ ) равно 0,985. Методика Гитторфа позволяет найти природу мигрирующих частиц и рассчитать их числа переноса по изменению концентрации электролита в приэлектродных пространствах [1–3, 6]. Одной из важнейших характеристик твердых электролитов является вклад в общую электропроводность электронной составляющей, поскольку она определяет сохранность химических источников тока с твердым электролитом (ТЭЛ).

Наиболее распространенным методом измерения электронной составляющей проводимости в применении к твердым электролитам является поляризационный метод, в основе которого лежит работа [9]. Этот метод получил свое развитие в [5, 7–8], согласно которому вклад электронной составляющей находится из вольт-амперных характеристик электрохимической ячейки  $\text{Me}|\text{ТЭЛ}|\text{Э}$ , где (Me) – обратимый электрод (свежеприготовленная амальгама натрия); Э – идеально поляризуемый электрод (металлическая ртуть).

<sup>1</sup> Методика синтеза и измерения электрической проводимости подробно изложена в [4].

Поляризационный ток, протекающий через ячейку, измерялся электродинамическим усилителем постоянного тока ЭД-05М, напряжение подавалось на исследуемый образец через 50 мВ с потенциостата Gamry Reference 3000. Стационарный ток в некоторых случаях устанавливался в течение 7–12 часов. В макетной ячейке собственная начальная электродвижущая сила не превышала 3 мВ. Ячейки термостатировались с точностью  $\pm 0,5$  град, а сами измерения проводились в инертной атмосфере при температуре 300°C.

Образцы стекол, используемые для определения вклада электронной составляющей в общую электропроводность, представляли собой плоскопараллельные ( $\pm 0,01$  мм) пластины толщиной около 1 мм, диаметром 20–25 мм.

### Результаты исследований их обсуждение

Одной из важнейших характеристик твердых электролитов является природа носителей тока электричества. Как правило, об ионной составляющей проводимости судят по выполнению закона Фарадея, который соблюдается с погрешностью 1,5–2%. Однако сохранность химических источников тока с твердым электролитом определяет электронная составляющая электропроводности. Обычно концентрация электронных носителей в ТЭЛ на несколько порядков ниже концентрации ионов, являющихся основными носителями электричества. По-

этому измерение электронной составляющей электропроводности является достаточно сложной экспериментальной задачей.

Наиболее распространенным методом измерения электронной составляющей проводимости в твердых электролитах является поляризационный метод, описанный в работах Хебба-Лианга-Вагнера. Этот метод можно использовать, если напряжение, поданное на электроды, ниже потенциала разложения соединений, при диссоциации которых образуются ионы, переносящие электричество в данном электролите. В этом случае ток, связанный с движением ионов, не может возникнуть между электродами, а имеющийся ток будет обусловлен миграцией электронов.

Таким образом, электронную проводимость можно определить из вольтамперных характеристик электрохимической ячейки Me|ТЭЛ|Э, в которой один из электродов является обратимым (Me), а второй – идеально поляризуемым (Э). Ячейка поляризуется таким образом, чтобы на инертном электроде не протекали Фарадеевские процессы. Тогда, по отношению к ионному току, ячейка будет заперта, а остаточный ток будет определяться концентрацией электронов и (или) дырок в ТЭЛ. Ток, проходящий через ячейку, будет отвечать уравнению

$$I = I_n + I_p = \frac{RT}{LF} \left( \sigma_n^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] + \sigma_p^0 \exp\left(\frac{EF}{RT}\right) \right), \quad (4)$$

где  $L$  – толщина твердого электролита;  $\sigma_n^0$  и  $\sigma_p^0$  – удельная электронная или дырочная электропроводность в ТЭЛ;  $E$  – приложенное напряжение;  $T$  – температура в градусах Кельвина;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

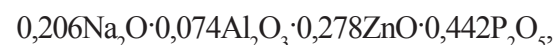
Из уравнения (4) следует, что при  $\sigma_n > \sigma_p$  на зависимости  $I = f(E)$  должна наблюдаться область насыщения  $I_n = \sigma_n^0 (RT/LF)$ . В случае  $\sigma_n < \sigma_p$  будет наблюдаться экспоненциальная зависимость тока от напряжения:

$$I = I_p = \sigma_p^0 \cdot \frac{RT}{LF} \left[ \exp\left(\frac{EF}{RT}\right) - 1 \right]. \quad (5)$$

Приложенное к ячейке напряжение  $E$  должно быть меньше потенциала разложения ТЭЛ. Тогда из анализа экспериментально найденной зависимости  $I = f(E)$  можно найти знак и концентрацию электронных носителей тока в твердом электролите.

На рис. 1 показано изменение тока, проходящего через ячейку Hg(Na)|стекло|Hg, в зависимости от приложенного напряжения и времени поляризации, где состав стекла составляет  $0,257\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,092\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,230\text{ZnO} \cdot 0,421\text{P}_2\text{O}_5$ .

Из данных видно, что ток, протекающий через ячейку, стремится к стационарной величине по мере возрастания времени электролиза. При последовательном увеличении приложенного потенциала характер зависимости  $I = f(\tau)$  (где  $I$  – сила тока, а  $\tau$  – время) сохраняется. Для стекла



также использованного в качестве ТЭЛ, в электрохимической ячейке получены аналогичные зависимости  $I = f(\tau)$ .

Зависимость стационарных токов насыщения от величины напряжения, поданного на ячейку, приведена на рис. 2. Из этого рисунка видно, что при потенциалах от 100 до  $\sim 600$  мВ электронный ток насыщения не зависит от приложенного напряжения. Возрастание тока при  $U \geq 700$  мВ, возможно, обусловлено достижением величин, отвечающих разложению полярных структурно-химических единиц (образовавшихся в процессе синтеза исследуемых стекол:  $\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]^-$ ;  $\text{Na}^+[\text{O-PO}_{3/2}]^-$ ), при диссоциации которых образуются ионы, обеспечивающие за перенос электричества через стекла.

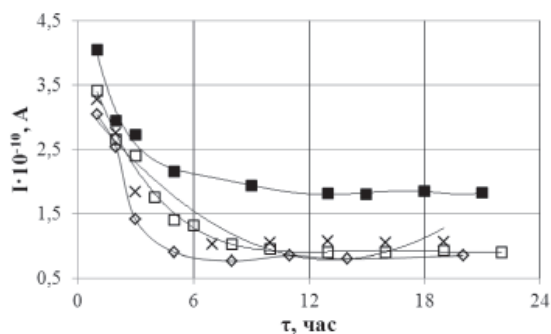


Рис. 1. Зависимость силы тока ( $I$ ), протекающего через ячейку  $\text{Na}(\text{Hg})|\text{ТЭЛ}|\text{Hg}$ , где ТЭЛ – стекло состава  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , от времени поляризации при различных значениях приложенного напряжения  $E$ , мВ:  $\Delta$  – 50;  $\blacktriangle$  – 100;  $\bullet$  – 200;  $\circ$  – 300;  $\square$  – 400;  $\diamond$  – 500;  $\times$  – 600;  $\square$  – 750

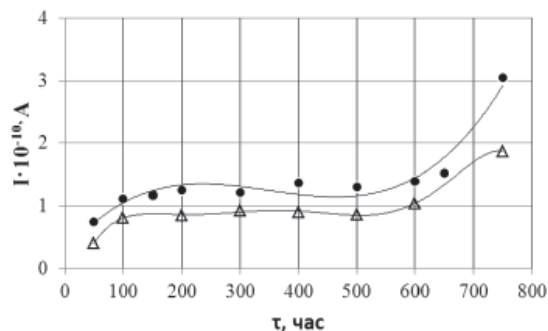


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика ячейки  $\text{Na}(\text{Hg})|\text{СТЕКЛО}|\text{Hg}$ , где состав стекла:  $\bullet$  – 0,257 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,092\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,237\text{ZnO} \cdot 0,442\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\Delta$  – 0,206 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,074\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,278\text{ZnO} \cdot 0,442\text{P}_2\text{O}_5$

Форма вольтамперной кривой (рис. 2) свидетельствует о том, что в изученных стеклах преобладает электронная проводимость ( $\sigma_n$ ), которая для стекла  $0,275\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,092\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,230\text{ZnO} \cdot 0,421\text{P}_2\text{O}_5$  составила  $\sigma = (1-6) \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а для стекла  $0,206\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,074\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,278\text{ZnO} \cdot 0,442\text{P}_2\text{O}_5$   $\sigma_e = (3-8) \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Полученные результаты носят качественный характер, однако линейная зависимость  $\lg \sigma = f(1/T)$  позволяет предположить, что в интервале температур измерения электропроводности (от 25 до 300°C) характер подвижности не изменяется, и в этом интервале температур вклад электронной составляющей электропроводности составляет  $10^{-3}-10^{-4}\%$  в общую проводимость изученных стекол.

**Выводы**

1. Измерения электронной составляющей электропроводности в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  показало, что ее вклад не превышает  $10^{-3}-10^{-4}\%$ .

2. Линейная зависимость  $\lg \sigma = f(1/T)$  свидетельствует о сохранении природы носителей тока и их чисел переноса в температурном интервале от 25 до 300°C.

**Список литературы**

1. Бенье Ф. Числа переноса в ионных кристаллах: Физика электролитов. – М.: ИЛ, 1978. – С. 316–335.
2. Глестон С. Электрохимия растворов. ОНТИ-хим. теорет. – Л., 1936. – 501 с.
3. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. – М.: ИЛ, 1962. – 222 с.
4. Соколов И.А., Крийт М.Е., Пронкин А.А, Нараев В.Н. Электрические свойства и структура стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2012. – № 15. – С. 32–36.
5. Хачатурян Н.А., Тюрин В.С., Боровков В.С. Кулонометрический метод определения величины электронной проводимости твердых электролитов // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – № 4. С. 666–669.
6. Эреди-Груз Т. Явление переноса в водных растворах. – М.: Изд-во «Мир», 1946. – 594 с.
7. Liang C. Conduction characteristics of the lithium iodide – aluminum oxide solid electrolytes // Electrochem. Soc. – 1973. – Vol. 120. – № 10. – P. 1289–1292.

8. Liang C. Determination of the electronic transference numbers of solid electrolytes // Trans. Farad. Soc. – 1970. – Vol. 65. – № 564. – P. 3369–3374.

9. Wagner C. Galvanic cells with solid electrolytes involving ionic and electronic conduction. – In: Proc // VIIth Meeting of the Inter. Com. Electrochem. Therm. and Kinetics Proc. 1955. Butterworth, Sci., Publ. – London, 1957. – P. 361–389.

**References**

1. Besnier F. transport numbers in ionic crystals: Physics of electrolytes. M.: IL. 1978. pp. 316–335.
2. Glasstone S. Electrochemistry solutions. DSTI-him-teoret. L. 1936. 501 p.
3. Lidyard A. The ionic conductivity of crystals. M.: IL. 1962. 222 p.
4. Sokolov I.A., Kriyt M.E., Pronkin A.A., Naraev V.N. Electrical properties and structure of glasses  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  // Proceedings SPbGTI (TU). 2012. no. 15. pp. 32–36.
5. Khachaturian N.A., Tyurin V.S., Borovkov V.S. Coulometric method for determining the value of the electronic conductivity of solid electrolytes // Electrochemistry. 1975. T. 11. no. 4. pp. 666–669.
6. Heredia-load T. Transport phenomena in aqueous solutions. Moscow: Publishing House of the World. 1946. 594 p.
7. Liang C. Conduction characteristics of the lithium iodide – aluminum oxide solid electrolytes // Electrochem. Soc. 1973. Vol. 120. no. 10. pp. 1289–1292.
8. Liang C. Determination of the electronic transference numbers of solid electrolytes // Trans. Farad. Soc. 1970. Vol. 65. no. 564. pp. 3369–3374.
9. Wagner C. Galvanic cells with solid electrolytes involving ionic and electronic conduction. – In: Proc // VIIth Meeting of the Inter. Com. Electrochem. Therm. and Kinetics Proc. 1955. Butterworth, Sci., Publ. London. 1957. pp. 361–389.

**Рецензенты:**

Старцев Ю.К., д.х.н., профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург;

Ивахнюк Г.К., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 07.03.2013.