

Л. И. Кашфразьева, Е. В. Петрова, А. С. Крупин,
А. Ф. Дресвянников, Ю. Г. Галяметдинов

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Ключевые слова: алюмооксидные системы, редкоземельные элементы, анодное растворение, электрогенерированные реагенты, спектры люминесценции.

Исследование посвящено получению и изучению люминесцентных свойств прекурсоров сложных оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы, полученных электрохимическим способом. Формирование прекурсоров оксидных систем основано на процессах анодного растворения алюминия в хлоридсодержащем электролите в присутствии ионов Al(III), Zr(IV), Dy (III), Nd (III), за счет соосаждения в присутствии электрогенерируемых OH ионов. Показано влияние ионного состава электролита и pH соосаждения на физико-химические свойства материалов, в том числе и на молекулярном уровне. Синтезированные дисперсные алюмоциркониевооксидные системы с РЗЭ демонстрируют отчетливо выраженные люминесцентные свойства. Все дисперсные оксидные системы при возбуждении УФ-светом на длине волны 250 нм продемонстрировали люминесценцию в УФ и видимой области спектра с максимумами на длинах волн 360, 380 и 700 нм. При сравнении спектров, полученных для систем, допированных РЗЭ, с полосами базовой системы Al₂O₃-ZrO₂ установлено, что их характер практически не изменился, однако в случае систем, содержащих оксиды неодима и диспрозия, наблюдается рост интенсивности люминесценции (гипсохромный эффект) в 3,5 – 4,3 раза. У системы, допированной оксидом диспрозия, наблюдается увеличение плеча пика в области 450-500 нм. Предположительно это связано с изменением в структуре допированных оксидных систем по сравнению с базовой системой Al₂O₃-ZrO₂. В ИК-области спектра у алюмооксидной системы, модифицированной неодимом, наблюдаются четко выраженные пики люминесценции на длинах волн 1070 нм и 1340 нм, соответствующие переходам ⁴F_{3/2}→⁴I₁ (J=11/2, 13/2) иона Nd³⁺. В случае образца, модифицированного диспрозием, имеет место люминесценция, аналогичная таковой у базовой алюмоциркониевооксидной системы.

L. I. Kashfrazyeva, E. V. Petrova, A. S. Krupin,
A. F. Dresvyannikov, Yu. G. Galyametdinov

LUMINESCENT PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE SYSTEMS CONTAINING RARE EARTH ELEMENTS OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Keywords: alumina systems, rare earth elements, anodic dissolution, electrogenerated reagents, luminescence spectra.

The study is devoted to obtaining and investigating the luminescent properties of precursors of complex oxide systems containing rare earth elements obtained by electrochemical methods. The formation of precursors of oxide systems is based on the processes of anodic dissolution of aluminium in a chloride-containing electrolyte in the presence of Al(III), Zr(IV), Dy (III), Nd (III) ions, due to co-precipitation in the presence of electro-generated OH ions. The influence of the ionic composition of the electrolyte and the pH of the co-precipitation on the physicochemical properties of the materials, including at the molecular level, is shown. The synthesised dispersed aluminocirconium oxide systems with REEs demonstrate clearly expressed luminescent properties. All dispersed oxide systems, when excited by UV light at a wavelength of 250 nm, demonstrated luminescence in the UV and visible regions of the spectrum with maxima at wavelengths of 360, 380 and 700 nm. When comparing the spectra obtained for systems doped with rare earth oxides with the bands of the base system Al₂O₃-ZrO₂, it was found that their character remained practically unchanged, but in the case of systems containing neodymium and dysprosium oxides, an increase in luminescence intensity (hypochromic effect) by 3.5–4.3 times was observed. In the system doped with dysprosium oxide, an increase in the peak shoulder in the 450–500 nm region was observed. Presumably, this is due to a change in the structure of the doped oxide systems compared to the base Al₂O₃-ZrO₂ system. In the IR region of the spectrum, the neodymium-modified alumina system exhibits distinct luminescence peaks at wavelengths of 1070 nm and 1340 nm, corresponding to the ⁴F_{3/2}→⁴I₁ (J=11/2, 13/2) transitions of the Nd³⁺ ion. In the case of a sample modified with dysprosium, luminescence similar to that of the base aluminocirconium oxide system is observed.

Введение

Современное состояние и перспективы развития светотехники, оптоэлектроники и лазерных технологий в значительной степени определяются развитием физико-химической базы направленного поиска и создания новых материалов с необходимыми люминесцентно-спектральными свойствами. Значительное место в ряду исследований этого направления занимают системы на основе соединений редкоземельных элементов, обладающих ярко выраженным свечением при

комнатной температуре, длительным временем жизни возбужденных состояний, фиксированным положением и монохроматичностью полос электронных переходов [1].

Основой фундаментальных и развиваемых теоретических представлений о люминесценции служит достижение максимальной эффективности подачи и последующей конверсии энергии возбуждения в излучение. Вместе с тем, именно в случае систем на основе соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) проявляется ряд известных обстоятельств, препятствующих получению мощной

люминесценции, таких как запрет по четности (правило Лапорта), низкие коэффициенты экстинкции и другие.

РЗЭ разделяются на легкие (LREE – light rare earth elements) и тяжелые (HREE – heavy rare earth elements) редкоземельные элементы. Уменьшение радиуса в ряду редкоземельных элементов от La к Lu называется лантаноидным сжатием и обуславливает уменьшение степени некогерентности лантаноидов. Легкие лантаноиды (LREE) являются сильно несовместимыми по отношению к структурам граната, перовскита и их аналогов, тогда как тяжелые лантаноиды (HREE) менее несовместимы и могут замещать ионы Al^{3+} и Zr^{4+} в подобных материалах.

В свою очередь, допирование оксидных структур ионами редкоземельных элементов позволяет улучшить оптические свойства материалов, особенно люминесцентные характеристики. Это широко применяется в различных областях науки и техники, включая оптоэлектронику, лазерные технологии, биомедицину и даже создание новых материалов для источников света. Редкоземельные элементы обладают уникальными электронными свойствами, позволяющими изменять спектр излучения материалов. К примеру, диспрозий применяется для производства осветительных металлогалогеновых ламп со спектром, близким к солнечному. Dy_2O_3 используют в качестве компонента люминофоров красного свечения. Оксид неодима применяется в качестве диэлектрика со сверхмалым коэффициентом линейного термического расширения и для производства неодимового стекла. Допирование граната неодимом (Nd^{3+}), позволяет добиться высокой эффективности преобразования энергии при создании мощных лазеров, работающих в инфракрасном диапазоне.

Эти соединения представляют интерес, как люминесцентные материалы из-за их химической и фотохимической стабильности, более высокого показателя преломления и более низкой энергии фононов [2-3].

Экспериментальная часть

Электрохимическое соосаждение прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном реакторе-электролизере с хлоридсодержащим электролитом и растворимым алюминиевым анодом (алюминий А5). Содержание оксидов циркония, диспрозия и неодима в дисперсных образцах регулировали путем варьирования объемного содержания $Zr(NO_3)_4$, $Dy(NO_3)_3 \times 5H_2O$ и $Nd(NO_3)_3 \times 6H_2O$ в электролите. Процесс проводили при плотности анодного тока 75 A/m^2 .

Осадки выдерживали в маточном растворе, отфильтровали и высушивали при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследуемый образец предварительно измельчали на вибрационной мельнице до визуально определяемой однородной степени дисперсности. Для получения устойчивых форм оксидов исследуемые образцы подвергали термообработке при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Элементный анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN

(Bruker) с SDD детектором с энергетическим разрешением $<150 \text{ эВ}$ при скорости счета 100 имп./с , используя калибровку GeoChem General, без вакуумирования, с рентгеновской трубкой напряжением 50 кВ , 39 мкА и Rh-анодом в течение 1 минуты (время измерения первой и второй фазы – 30 с). Экспериментальные измерения ζ -потенциала проводили на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern). Ключевым элементом измерительной системы выступала специализированная U-образная капиллярная кювета. Ее уникальная геометрия обеспечивает оптимальные условия для электрофоретического движения частиц под действием приложенного электрического поля, минимизируя при этом влияние электроосмотических эффектов на точность измерений.

Количественный состав синтезированных дисперсных образцов в пересчете на оксиды приведен в таблице 1.

Исследования фотолюминесцентных свойств комплексов лантаноидов исследовали методом флуоресцентной оптической спектроскопии. Спектры люминесценции снимали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian».

Таблица 1 - Состав синтезированных дисперсных систем в пересчете на оксиды

Table 1 - Composition of synthesised dispersed systems in terms of oxides

№	Состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды ω , % масс.				ξ , мВ
	Al_2O_3	ZrO_2	Nd_2O_3	Dy_2O_3	
1	70,00	28,8	1,2	-	9,0
2	61,10	37,8	1,1	-	23,0
3	75,30	23,8	-	0,9	5,2
4	71,00	28,0	-	1,00	5,6

Источник излучения в приборе – пульсирующая ксеноновая лампа с продленным временем жизни и шириной импульса 2 мкс . Эквивалентная мощность лампы 75 кВт . Оптический диапазон: возбуждение $200\text{-}900 \text{ нм}$, эмиссия $200\text{-}900 \text{ нм}$. Съемку пленок проводили с использованием специального держателя при положении 45° относительно падающего луча со спектральной шириной щелей возбуждения и эмиссии 5 нм . Для получения ИК-спектров применяли компактный спектрометр ближнего инфракрасного диапазона AvaSpec-Mini-NIR256-1.7.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Анодное растворение алюминия инициирует ряд электрохимических и физико-химических процессов, результатом которых является формирование уникальных структур в объеме раствора в электрохимическом реакторе.

Процесс формирования прекурсоров в объеме электрохимического реактора протекает за счет взаимодействия электрогенерируемых Al^{3+} , OH^- ионов и компонентов электролита (Zr^{4+} , NO_3^- ,

Nd^{3+} или Dy^{3+}). Он обусловлен гидролизом продуктов растворения анода, образованием полигетероядерных гидроксоаквакомплексов металлов, их поликонденсацией, формированием первичных частиц твердой фазы и укрупнением последних.

Согласно данным работ [4-6] при гидролизе и поликонденсации иона Al^{3+} образуются гидроксокомплексы состава: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ и $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{24}^{7+}$.

При гидролизе солей циркония коагуляция осадка не происходит до pH 3-4, в связи с чем синтез гелей проводят в щелочной среде, при нагревании, или электрохимическим методом. При растворении солей циркония в воде происходит быстрая гидратация иона Zr^{4+} , в результате чего он координирует восемь молекул воды, формируя квадратную антипризму вокруг центрального атома $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$. В ходе гидролиза формируются гидроксокомплексы, например, $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{3+}$ и $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2^{2+}$ и т.д., полимеризация которых приводит к формированию тетрамерного аквагидроксокомплекса $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$ [7,8].

Формирование $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах осуществляется в виде гелеобразных осадков гидроксолей $\text{LnAl}_{3-x}(\text{OH})_x$, ($x=0,4-0,6$), которые при старении в маточном растворе образуют гидроксиды [9]. При этом pH осаждения гидроксидов РЗЭ уменьшается от La к Lu [10].

В ряду лантанид-ионов происходит последовательное заполнение 4f-орбиталей от иона La^{3+} до иона Lu^{3+} и сжатие ионов, т. е. уменьшение их ионных радиусов, обусловленное усилением электростатического поля атомного ядра. В результате ряда структурных исследований [9, 11-12] были выдвинуты предположения о том, что количество координационных ионов в растворах изменяется от 9 до 6. Так, в работе [13] с использованием лазерно-стимулированной люминесценции было установлено изменение координационного числа от 10 у ионов $\text{La}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ до 9 у ионов $\text{Tb}^{3+}-\text{Lu}^{3+}$. Структура ближайшего окружения этих ионов остается постоянной при переходе от разбавленных растворов к насыщенным, что указывает на сохранение эффекта изменения координационного числа [14].

Исследования координационного окружения ионов лантаноидов, основанные на анализе инфракрасных спектров разбавленных водных растворов перхлоратов лантаноидов, предложили нетривиальные значения гидратационных чисел: $7,8 \pm 0,6$ для La^{3+} , $8,0 \pm 0,6$ для Nd^{3+} , $8,7 \pm 0,6$ для Dy^{3+} и $8,8 \pm 0,6$ для Yb^{3+} [15,16].

Примечательно, что углубленное изучение растворов Dy^{3+} выявило константное координационное число 8, не зависящее от концентрационных факторов и природы противоионов [17, 18].

В случае электрохимического способа синтеза комплексное влияние ионного состава электролита и pH инициирует ряд химических процессов, в результате которых происходит формирование поли- и гетероядерных соединений. Результатом этих многостадийных трансформаций становится образование сложных полиядерных аквагидроксокомплексов [19, 20].

Морфология и структурные характеристики этих первичных частиц играют ключевую роль в предопределении структуры будущих оксидных систем. Таким образом, манипулируя параметрами электролита на начальных стадиях синтеза, можно осуществлять тонкую настройку свойств синтезируемых материалов, в том числе люминесцентных, на молекулярном уровне.

Как было показано ранее [21], локальная концентрация редкоземельных элементов на поверхности частиц оксидных систем может варьироваться в достаточно широких пределах: Nd (2,01-8,20 % мас.), Dy (1,78-2,95% мас.). Наибольшее содержание РЗЭ на отдельных участках поверхности частиц зафиксировано у систем с неодимом.

Для оценки люминесцирующей способности полученных порошков проводили исследования спектров излучения. Все дисперсные оксидные системы при возбуждении УФ-светом на длине волны 250 нм показали люминесценцию в УФ и видимой области спектра с максимумами при длинах волн около 360, 380 и 700 нм. При сравнении спектров, полученных для оксидных систем, допированных РЗЭ, с полосами базовой системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ (рис. 1) установлено, что их характер практически не изменился, однако в случае систем, содержащих оксиды неодима и диспрозия, наблюдается рост интенсивности люминесценции (гипсохромный эффект) в 3,5 – 4,3 раза. В свою очередь, у системы, допированной оксидом диспрозия, наблюдается увеличение плеча пика в области 450-500 нм. По-видимому, это связано с изменением в структуре допированных оксидных систем по сравнению с базовой системой $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$.

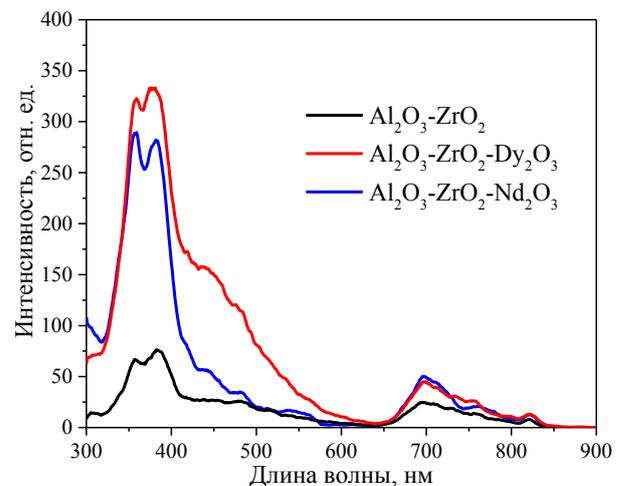


Рис. 1 – Спектры люминесценции образцов в видимой области спектра

Fig. 1 – Luminescence spectra of samples in the visible region of the spectrum

В ИК-области спектра у алюмооксидной системы, модифицированной неодимом, наблюдаются четко выраженные пики люминесценции с максимумами при длинах волн 1070 нм и 1340 нм, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ($J=11/2, 13/2$) иона Nd^{3+} (рис. 2). В случае образца, модифицированного диспрозием, наблюдается люминесценция, аналогичная таковой у базовой алюмоциркониевооксидной системы. Однако, у обоих допированных образцов имеет место рост люминесценции в области, близкой 1700 нм, по-видимому, связанный с излучением оксидной структуры. К сожалению, пик излучения не удается зарегистрировать из-за ограничений прибора.

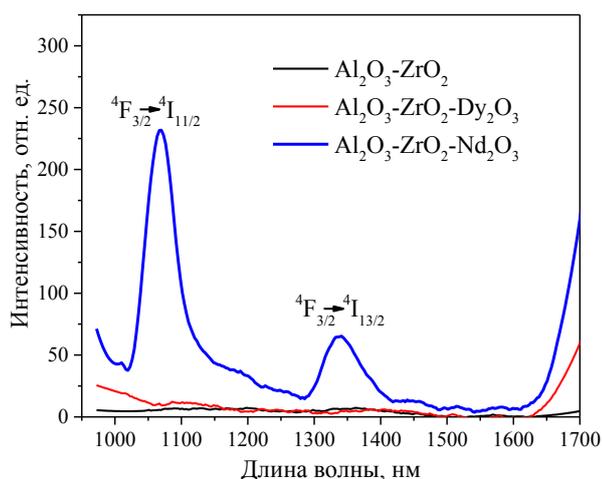


Рис. 2 – Спектры люминесценции образцов в ИК области

Fig. 2 – Luminescence spectra of samples in the IR region

Таким образом, полученные результаты могут служить основой для разработки оксидных материалов с люминесцирующими свойствами

Выводы

Синтезированные дисперсные алюмоциркониевые системы с РЗЭ демонстрируют отчетливо выраженные люминесцентные свойства. Так, все полученные алюмоциркониевооксидные системы, допированные диспрозием и неодимом, при возбуждении УФ-светом при длине волны 250 нм показали люминесценцию в видимой области с максимумами спектров при длинах волн 360, 380 и 700 нм. В ИК-области люминесценция наблюдается исключительно у оксидной системы $Al_2O_3-ZrO_2-Nd_2O_3$ с максимумами спектра при длинах волн 1070 нм и 1340 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

Литература

1. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В., Вестник ДВО РАН, 5, 52-59 (2011).
2. Mustafa G.M., Atiq Sh., Abbas S.K., Riaz S., Naseem Sh., *Ceramics International*, 44, 2, 2170-2177 (2017).
3. Borik M.A., Volkova T.V., Kulebyakin A.V. et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 621, 295-300 (2015).
4. Криворучко О.П., Федотов М.А., Буянов Р.А., *Журнал неорганической химии*, 23, 8, 2242-2244 (1978).
5. Буянов Р.А., Криворучко О.П., *Кинетика и катализ*, 17, 3, 765-775 (1976).
6. Шкрабина Р.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А., *Кинетика и катализ*, 22, 5, 1293-1299 (1981).
7. Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б., Гусев А.А., Ляхов Н.З., *Журнал неорганической химии*, 48, 10, 1589-1595 (2003).
8. Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С., Шмаков А.Н., Кустов Г.Н., *Кинетика и катализ*, 45, 5, 780-783 (2004).
9. Смирнов П.Р., Тростин В.Н., *Журнал общей химии*, 82, 3, 366-384 (2012).
10. Аксельруд Н.В., *Успехи химии*, 32, 7, 800-822. (1963).
11. Morgan L.O., *J. Chem. Phys.*, 38, 11, 2788-2789 (1963).
12. Spedding F.H., Cullen P.F., Habenschuss A., *J. Phys. Chem.*, 78, 11, 1106-1110 (1974).
13. Horrocks Jr. W. DeW., Sudnick D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2, 334-340 (1979).
14. Spedding F.H., Saeger V.W., Gray K.A., Boneau P.K., et al., *J. Chem. Engin. Data.*, 20, 1, 72-81 (1975).
15. Bergstrom P.A., Lindgren J., *Inorg. Chem.*, 31, 8, 1529-1533 (1992).
16. Floris F.M., Tani A., *J. Chem. Phys.*, 115, 10, 4750-4765 (2001).
17. Annis B.K., Hahn R.L., Narten A.H., *J. Chem. Phys.*, 82, 4, 2086-2091 (1985).
18. Cossy C., Barnes A.C., John E., Enderby J.E., Merbach A.E., *J. Chem. Phys.*, 90, 6, 3254-3260 (1989).
19. Кашфразьева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., До Куинь Ньы, *Вестник технологического университета*, 24, 5, 53-55 (2021).
20. Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Кашфразьева Л.И., *Вестник технологического университета*, 26, 11, 114-118. (2023).
21. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Кашфразьева Л.И., *Физика и химия стекла*, 50, 6, 543-554 (2024).

References

1. Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeleckaya M.V., *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*, 5, 52-59 (2011).
2. Mustafa G.M., Atiq Sh., Abbas S.K., Riaz S., Naseem Sh., *Ceramics International*, 44, 2, 2170-2177 (2017).
3. Borik M.A., Volkova T.V., Kulebyakin A.V. et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 621, 295-300 (2015).
4. Krivoruchko O.P., Fedotov M.A., Buyanov R.A., *Journal of Inorganic Chemistry*, 23, 8, 2242-2244 (1978).
5. Buyanov R.A., Krivoruchko O.P., *Kinetics and Catalysis*, 17, 3, 765-775 (1976).
6. Shkrabina R.A., Moroz E.M., Levitsky E.A., *Kinetics and Catalysis*, 22, 5, 1293-1299 (1981).
7. Karakchiev L.G., Avvakumov E.G., Vinokurova O.B., Gusev A.A., Lyakhov N.Z., *Journal of Inorganic Chemistry*, 48, 10, 1589-1595 (2003).
8. Zyuzin D.A., Moroz E.M., Ivanova A.S., Shmakov A.N., Kustov G.N., *Kinetics and Catalysis*, 45, 5, 780-783 (2004).
9. Smirnov P.R., Trostin V.N., *Russ. Journal of General Chemistry*, 82, 3, 366-384 (2012).
10. Axelrud N.V., *Advances in Chemistry*, 32, 7, 800-822. (1963).
11. Morgan L.O., *J. Chem. Phys.*, 38, 11, 2788-2789 (1963).

12. Spedding F.H., Cullen P.F., Habenschuss A., *J. Phys. Chem.*, 78, 11, 1106-1110(1974).
13. Horrocks Jr. W. DeW., Sudnick D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2, 334-340 (1979).
14. Spedding F.H., Saeger V.W., Gray K.A., Boneau P.K., et al., *J. Chem. Engin. Data.*, 20, 1, 72-81 (1975).
15. Bergstrom P.A., Lindgren J., *Inorg. Chem.*, 31, 8, 1529-1533 (1992).
16. Floris F.M., Tani A., *J. Chem. Phys.*, 115, 10, 4750-4765 (2001).
17. Annis B.K., Hahn R.L., Narten A.H., *J. Chem. Phys.*, 82, 4, 2086-2091 (1985).
18. Cossy C., Barnes A.C., John E., Enderby J.E., Merbach A.E., *J. Chem. Phys.*, 90, 6, 3254-3260 (1989).
19. Kashfrazieva L.I., Petrova E.V., Dresvannikov A.F., Do Cuin Ny, *Herald of Technological University*, 24, 5, 53-55 (2021).
20. Khairullina A.I., Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Kashfrazueva L.I., *Herald of Technological University*, 26, 11, 114-118. (2023).
21. Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Kashfrazayeva L.I., *Physics and Chemistry of Glass*, 50, 6, 543-554 (2024).

© **Л. И. Кашфразьева** – ассистент кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМИК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, kashfrazieva_lease@mail.ru; **Е. В. Петрова** – д.х.н., профессор кафедры АХСМК, КНИТУ, katrin-vv@mail.ru; **А. С. Крупин** – к.х.н., доц. каф. Физической и коллоидной химии (ФКХ), КНИТУ, krupin_91@mail.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д.х.н., зав. кафедрой Технологии электрохимических производств, КНИТУ, a.dresvyannikov@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – д.х.н., проф. каф. ФКХ, КНИТУ, yugal2002@mail.ru.

© **L. I. Kashfrazyeva** – Assistant of the department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, kashfrazieva_lease@mail.ru; **E. V. Petrova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the ACCQM department, KNRTU, katrin-vv@mail.ru; **A. S. Krupin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), KNRTU, krupin_91@mail.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the Head of Department of Technology of Electrochemical Industries, KNRTU, a.dresvyannikov@mail.ru; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the PCC department, KNRTU, e-mail: yugal2002@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 20.04.25.

Дата принятия рукописи в печать – 04.05.25.