

**Ex-situ модифицирование наноструктурированного гидроксиапатита
коллоидными частицами CdS**

Н.С. Кожевникова^{1,2}, Е.А. Богданова^{1,3}, В.М. Скачков¹, И.В. Бакланова¹,
А.П. Тютюнник¹, Л.Ю. Булдакова¹, М.Ю. Янченко¹, А.А. Юшков²

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

³АО «Гиредмет»

111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.183

Аннотация: В статье обсуждается возможность получения функциональных композиционных материалов, обладающих выраженными фотокаталитическими свойствами. Разработан гибридный композиционный материал на основе наноразмерного сульфида кадмия, закрепленного на матрице гидроксиапатита, полученного методом осаждения из раствора. Исходные компоненты и синтезированные образцы были аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный рентгеновский анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия, метод Брунауэра-Эммета-Теллера. Исследованы функциональные характеристики разработанного композиционного материала $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-CdS}$, в частности, фотокаталитическая активность под действием ультрафиолетового или видимого излучения. Эффективность использования разработанного композиционного материала в качестве фотокатализатора оценивали по скорости окисления п-дигидроксибензол (гидрохинона). На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны значения констант скорости реакции фотокаталитического окисления гидрохинона и времени его полупревращения при различных условиях (излучение, присутствие катализатора). Доказано, что разработанный композиционный материал, представляющий собой гидроксиапатит, модифицированный коллоидными частицами CdS , обладает выраженными каталитическими свойствами и является перспективным материалом для использования в качестве фотокатализатора. На разработанный композиционный материал подана заявка на патент.

Ключевые слова: сульфид кадмия, химическая конденсация из водных растворов, гидроксиапатит, композиционный материал, фотокатализ.

1. Введение

В связи с возрастающим попаданием загрязняющих веществ в окружающую среду, связанных с промышленными отходами красителей, образующихся в косметической, фармацевтической, текстильной и других отраслях, поиск новых путей очистки и повышение эффективности существующих способов остается актуальной задачей для исследований [1, 2]. В настоящее время для удаления загрязняющих красителей из

различных водных источников применяются различные физико-химические методы, включая адсорбцию, фильтрацию, биологическое, электрохимическое окисление и др. [1, 2]. Одним из перспективных способов очистки, базирующимся на принципах «зеленой химии», является фотокаталитическая деградация – экологичная технология, которая может эффективно удалять загрязняющие вещества [1]. Фотокаталитическая активность включает окисление и восстановление, при которых фотокатализатор поглощает фотоны, ускоряя каталитическую реакцию, не расходуясь при обычном световом облучении. Поэтому использование фотокатализа для эффективного перехода носителей заряда было воспринято как одна из наиболее многообещающих альтернатив разложению органических загрязнителей, расщеплению воды и дегенерации водорода [3-9].

Фотокатализаторы – это компоненты, способные расщеплять широкий спектр химических веществ (органические [10], нефтехимические [11], фармацевтические [12] и т.д.) и дезинфицировать широкий спектр патогенных микроорганизмов [13] (бактерии, вирусы, грибки и простейшие клетки) [14]. В качестве фотокатализаторов используются несколько материалов, включая диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO), оксид олова (SnO_2), оксид вольфрама (WO_3), сульфид кадмия (CdS), сульфид цинка (ZnS), селенид кадмия ($CdSe$), дисульфид вольфрама (WS_2), дисульфид молибдена (MoS_2) и т.д. [15, 16].

Благодаря своим особым свойствам, включая подходящие ширины запрещенной зоны, которые можно легко регулировать, адаптируя размер и морфологию частиц, сульфиды металлов считаются одними из наиболее перспективных кандидатов для фотокатализа [1, 2]. В последние годы было проведено большое количество исследований по использованию сульфидов металлов (CdS , ZnS , CuS и др.) в качестве фотокатализаторов, которые продемонстрировали превосходную каталитическую активность благодаря их уникальным физическим, химическим и оптоэлектронным свойствам [1, 4-7, 17-19].

Однако сами по себе сульфиды металлов подвержены недостаточному разделению фотогенерированных носителей заряда и фотокоррозии, что ограничивает их активность и практическое широкомасштабное применение [1]. Чтобы решить эту проблему проведены многочисленные исследования по изменению морфологии и состава, в частности, CdS , чтобы улучшить их фотокаталитические характеристики [20, 21].

Среди этих стратегий наиболее подходящим решением является соединение CdS с сокатализаторами для образования гетероструктур, способных улучшить фотокаталитический отклик. Сокатализаторы могут

обеспечивать активные центры для реакции, улучшать миграцию фотогенерированного заряда, способствовать эффективному разделению фотогенерированных электронов и дырок, тем самым замедляя фотокоррозию сульфида металла и повышая стабильность фотокатализаторов [1, 2, 22].

Гидрок시아патит (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – широко известный материал ввиду своей исключительной биосовместимости и биологической активности, превратился в усовершенствованный функциональный материал с широким спектром применения [23]. Вместе с тем ГАП – гетерогенный катализатор, который также используется при осаждении металлов, дегидрировании [24], удалении газообразных загрязнителей [25], изотопном обмене $18O^2$ на $16O^2$ [26], переносе водорода [27] и очистке сточных вод [28], стехиометрический и модифицированный ГАП могут быть использованы для создания эффективных фотокатализаторов [14, 29, 30].

Согласно литературным данным, совместное присутствие CdS и ГАП способствует получению материала с улучшенными фотокаталитическими характеристиками [31, 32]. Таким образом, целью настоящей работы являлось получение наноструктурированного композиционного материала на основе сульфида кадмия и гидрок시아патита, полученного осаждением из растворов. Оценка их сочетанного влияния при использовании в качестве сокатализаторов в фотокаталитических реакциях окисления гидрохинона (ГХ).

2. Материалы и методы

В качестве компонентов-сокатализаторов для получения наноструктурированного композиционного материала работе были использованы сульфид кадмия и ГАП.

Наноразмерный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности $S_{red} = 98,8 \text{ м}^2/\text{г}$; плотность $\rho = 2,93 \text{ г/см}^3$; средний диаметр частиц $d_{cal} \sim 20 \text{ нм}$; см. рис. 1а) получали осаждением из раствора согласно [33, 34].

Агрегативно устойчивый коллоидный раствор сульфида кадмия получали методом химической конденсации согласно с использованием хлорида кадмия – $CdCl_2$ (10^{-3} - $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л); динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты – $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (ЭДТА – Na_2), 10^{-3} - $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; сульфида натрия – Na_2S ($3 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [35]. Морфология дисперсной фазы коллоидного раствора CdS показана на рис. 1 б.

Устойчивость полученного раствора оценивали по оптическому

пропусканию при длине волны 490 нм, которое должно составлять не менее 70% в течение 10 суток. Следует отметить, что к снижению оптического пропускания приводит отклонение от указанных выше диапазонов концентраций исходных компонентов, используемых для синтеза коллоидного раствора сульфида кадмия. В этом случае величина оптического пропускания становится ниже 50% в течение суток. При оптическом пропускании менее 50% наблюдается коагуляция наночастиц CdS и потеря агрегативной устойчивости коллоидного раствора, что делает невозможным получение композита ГАП– CdS с равномерным распределением наночастиц CdS в матрице ГАП.

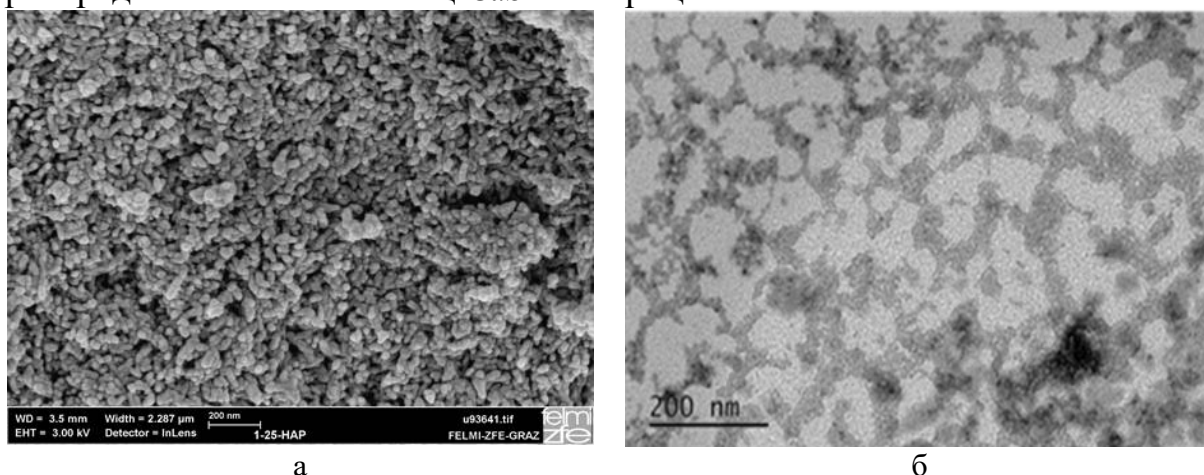


Рис. 1. а – Морфология гидроксиапатита – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, полученного осаждением из раствора [36]; б – ПЭМ-снимок скоплений коллоидных частиц сульфида кадмия.

Для модифицирования кристаллического ГАП наночастицами сульфида кадмия с целью получения гибридного функционального материала навеску порошка ГАП массой 0,3 г помещали в 100 мл агрегативно устойчивого коллоидного раствора CdS , содержащего 183 ± 3 мг наночастиц CdS , и непрерывно перемешивали со скоростью 170–180 об/мин в течение 180 мин. при температуре $25^\circ C$.

Для аттестации полученных образцов использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (дифрактометр STADI-P (STOE, Германия); геометрия Брэгг–Брентано, излучение $CuK\alpha$, интервал углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, шаг съемки 0,03, экспозиция в точке 60 с, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t) с предварительной дегазацией образцов при температуре $80^\circ C$ в течение 3 часов на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics; спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на конфокальном рамановском микроскопе InVia Reflex (Renishaw, Великобритания) при возбуждении лазерами 532 и 785 нм;

морфологические особенности образцов – метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega Compact, оснащенный приставкой для элементного анализа EDS X-max Oxford Instruments, и метод высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 с максимальным ускоряющим напряжением 200 кВ; спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония), с использованием интегрирующей сферы (стандарт сульфат бария), для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g использовали метод Тауца; фотокаталитическую активность образцов изучали под действием ультрафиолетового (лампа БУВ-15, длина волны 253 нм) или видимого (длина волны 400-460 нм) излучения. Эффективность фотокатализатора оценивали по скорости окисления эталонного органического соединения, в качестве которого использовали *n*-дигидроксibenзол (гидрохинон, ГХ).

3. Результаты и обсуждение

Исходные порошки ГАП и сульфида кадмия обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор (см. Таблицу 1). Следует отметить, что модифицирование ГАП наночастицами *CdS* способствует росту площади удельной поверхности полученного композита и, как следствие, активности материала.

Таблица 1. Характеристики поверхности исследуемых образцов при температуре 25°C.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности S_{red} , м ² /г	Площадь пор S_p , м ² /г	Объем пор V_p , см ³ /г	Убыль массы в процессе дегазации, Δm , %
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ *	98,8021±0,6497	10,3677	0,005483	-7,12
<i>CdS</i>	69,1056±0,3062	–	–	7,53
Композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	119,9667±0,5610	4,7791	0,001981	-3,02

*Дегазация ГАП проводилась при $T = 200^\circ\text{C}$ 1 час.

Согласно результатам РФА синтезированный композиционный материал представляет собой смесь наноразмерной фазы апатита и сульфидной фазы со структурой вюрцита и сфалерита (см. Таблицу 2).

Спектры КР ($\lambda_{\text{лазера}} = 532$ нм) исходного ГАП (см. рис. 2 а) свидетельствуют о наличии рефлексов, принадлежащих к полносимметричным валентным колебаниям $P-O(\nu_1(A_1))$ при 960 см^{-1} , к антисимметричным валентным колебаниям $P-O(\nu_3(F_2))$ при 1044 см^{-1} .

Симметричные деформационные колебания $O-P-O(\nu_2(E))$ при 430 см^{-1} , а антисимметричные деформационные колебания $O-P-O(\nu_4(F_2))$ при 587 и 607 см^{-1} . Валентным колебаниям связи гидроксид-иона $O-H$ соответствует узкая мода при 3571 см^{-1} , деформационным колебаниям линия при 1073 см^{-1} . В КР-спектре композиционного материала ГАП – CdS наряду с линиями, относящимися к колебательному спектру ГАП, присутствует мода при 300 см^{-1} , которая относится к продольной оптической моде (LO) CdS (см. рис. 2 б).

Таблица 2. Фазовый состав наноструктурированного материала ГАП – CdS .

Фаза	Содержание φ , масс. %	Параметры решетки, Å		Объем решетки V , Å ³	Размер частиц D , нм
		a	c		
ГАП (пр.гр. $P63/m$)	89,4	9,436(2)	6,888(11)	531,1(2)	13,5
Сфалерит (пр.гр. $F-43m$)	3,2	5,838(2)	–	198,9(1)	4,4
Вюрцит (пр.гр. $P6_3mc$)	7,4	4,115(2)	6,699(8)	98,24(1)	5,8

Проведенные морфологические исследования показали, что для композиционного материала ГАП – CdS , как и для стехиометрического ГАП, характерна агрегация частиц в процессе синтеза (см. рис. 3). При *in-situ* осаждении наночастиц CdS на поверхность ГАП наблюдается уменьшение размера агломератов, в порошке материала ГАП – CdS отсутствуют крупные агломераты с поперечным размером 5 мкм и более (см. рис. 3 б), характерные для чистого ГАП (см. рис. 3 а).

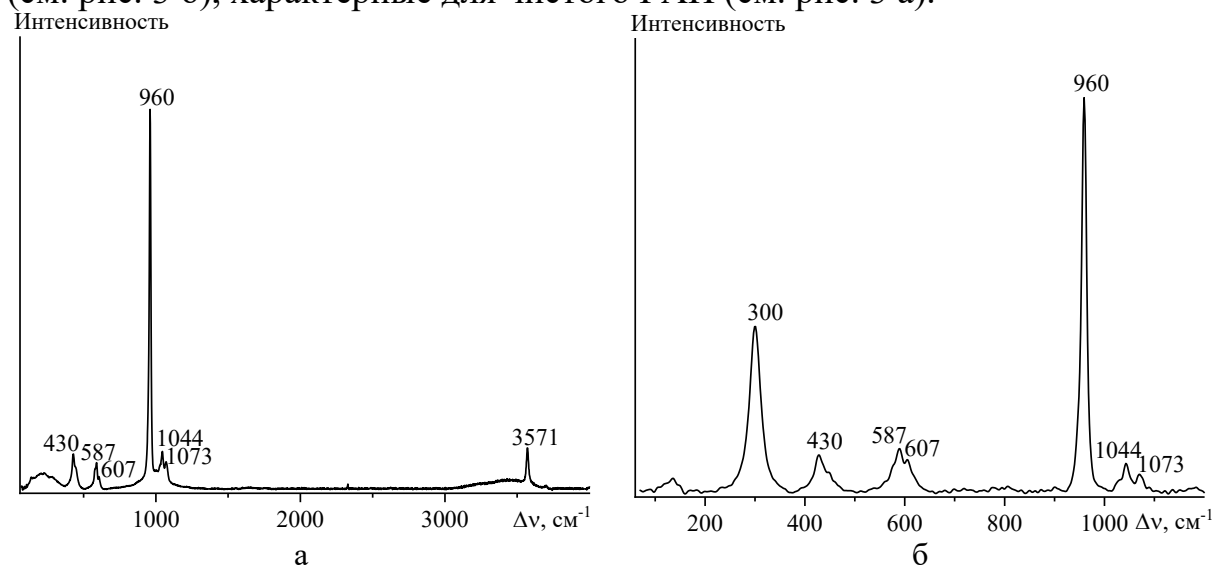


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов: а – ГАП; б – композиционный материал ГАП – CdS .

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа обнаруживают присутствие основных элементов, входящих в состав исходных компонентов и подтверждают образование композиционного материала ГАП– CdS , представляющего собой гидроксиапатит с

включениями ультрадисперсных частиц сульфида кадмия равномерно распределенных по его поверхности (см. рис. 4).

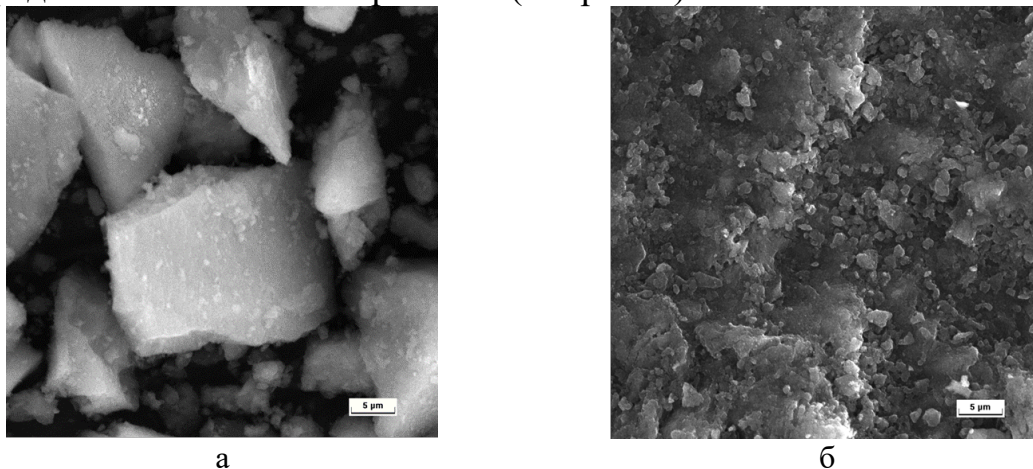


Рис. 3. Морфология поверхности исследуемых образцов: а – ГАП, полученный осаждением из раствора; б – композиционный материал ГАП – CdS .

На рис. 5 а представлены спектры поглощения композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$. Определение оптической ширины запрещенной зоны проведено с применением метода Тауца: $\alpha(\nu) = \left[A(h\nu - E_g)^n \right] / h\nu$, где α – коэффициент поглощения образца, $h\nu$ – энергия кванта света, A – константа, не зависящая от частоты падающего излучения ν , E_g – оптическая ширина запрещенной зоны (эВ), CdS $n = 1/2$ для прямых разрешенных переходов. Для определения E_g построена зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ от энергии квантов, и линейный участок экстраполирован к нулевому значению (см. рис. 5б). Значение E_g образца ГАП– CdS составляет 2,4 эВ.

Для оценки функциональных характеристик синтезированного композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$ была изучена его фотокаталитическая активность под действием ультрафиолетового (лампа БУВ-15, длина волны 253 нм) и видимого (длина волны 400-460 нм) излучения. Эффективность фотокатализатора оценивали по скорости окисления эталонного органического соединения, в качестве которого использовали n -дигидроксибензол (гидрохинон, ГХ). Полученные экспериментальные данные по окислению гидрохинона, представленные на рис. 6, указывают на то, что присутствие композиционного материала на основе гидроксиапатита, модифицированного наночастицами сульфида кадмия, способствует снижению концентрации гидрохинона.

Из полученных экспериментальных данных следует, что и стехиометрический ГАП, и композиционный материал ГАП- CdS обладают

выраженными фотокаталитическими свойствами в видимом диапазоне оптического спектра (см. рис. 6 б), а также проявляют незначительную активность в УФ-диапазоне (см. рис. 6 а). Значения констант скорости и времени полупревращения в реакции фотокаталитического окисления ГХ свидетельствуют, что наилучшими фотокаталитическими свойствами обладает композиционный материал ГАП-*CdS* (см. Таблицу 4).

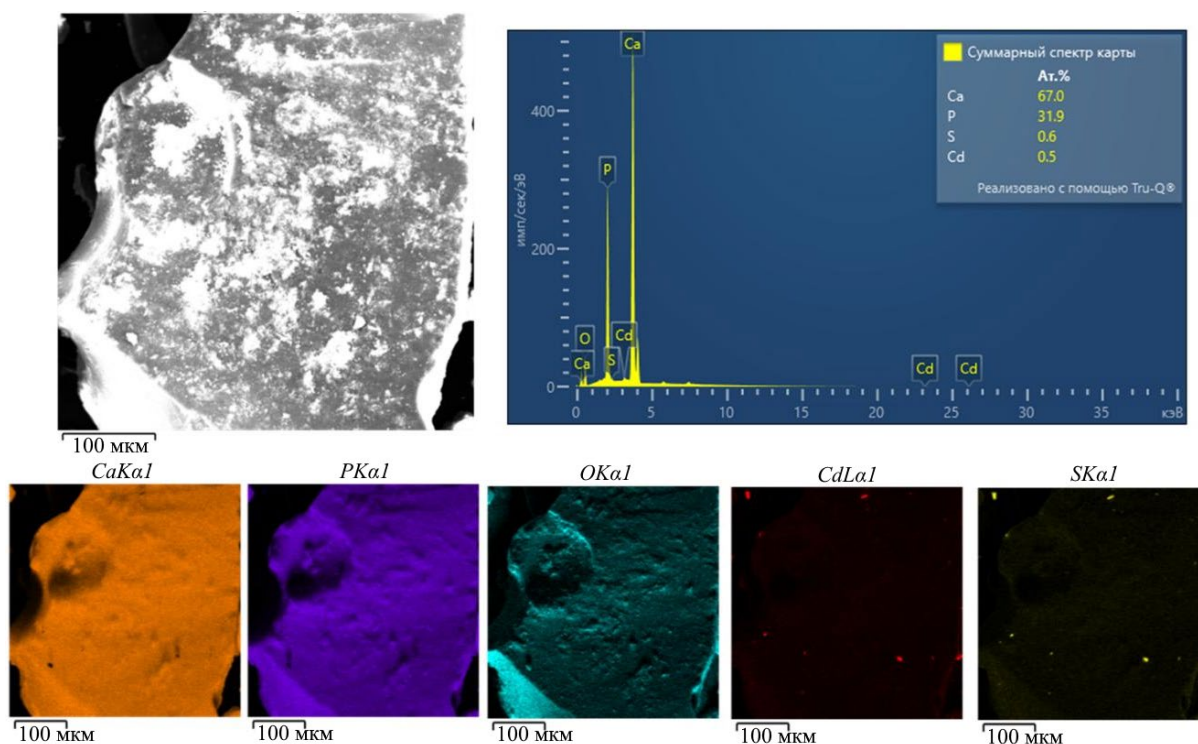


Рис. 4. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа композиционного материала ГАП – *CdS*.

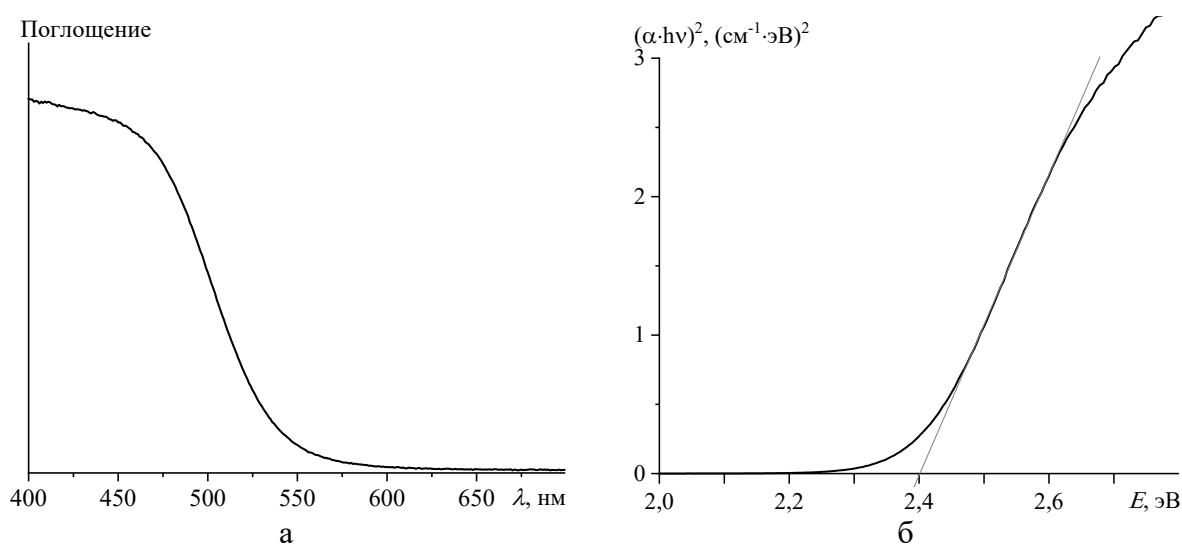


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g с использованием метода Тауца (б) материала ГАП – *CdS*.

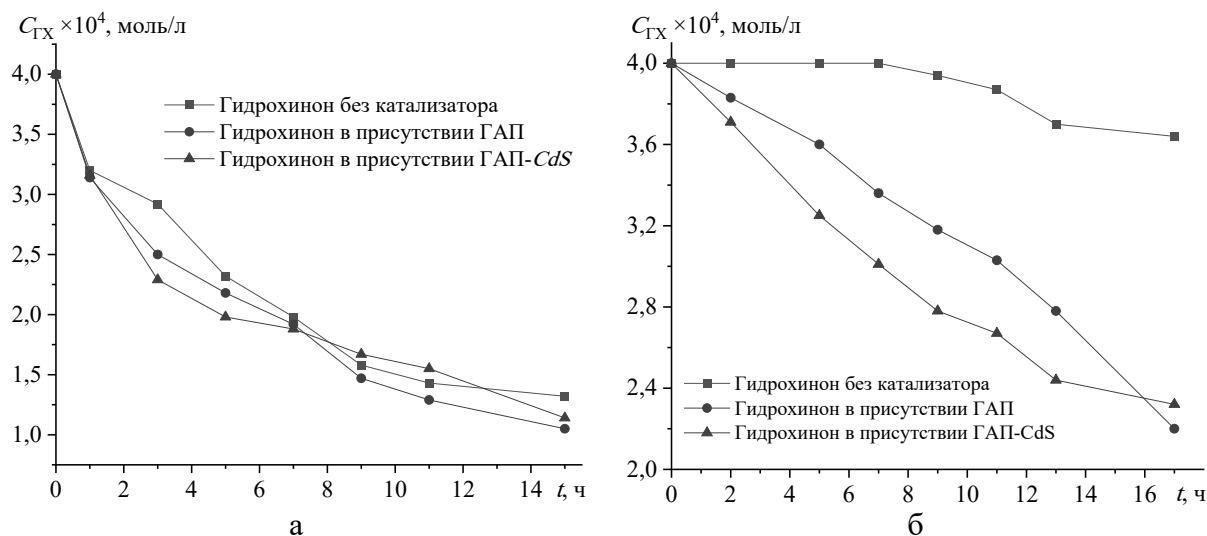


Рис. 6. Изменение концентрации гидрохинона под действием УФ-излучения (а) и под действием синего света (б) без катализатора и в присутствии стехиометрического ГАП и композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$.

Таблица 4. Значения констант скорости реакции фотокаталитического окисления ГХ (k_s) и времени полупревращения ГХ (τ) при различных условиях.

Исследуемый образец	Константа скорости реакции фотокаталитического окисления* $k_s \times 10^5$, c^{-1}	Средне-квадратичное отклонение, $S_{sq} \times 10^5$	Относительная ошибка средней величины k_s , ε , %	Время полупревращения τ , ч
Под действием синего света				
ГХ без катализатора	0,06±0,06	0,06	10,4	300
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,72±0,12	0,13	16,8	26,7
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	1,06±0,08	0,09	7,8	18,2
Под действием УФ-излучения				
ГХ без катализатора	3,20±1,25	1,35	39,2	6,0
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	3,68±1,35	1,46	36,8	5,2
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	3,72±1,46	1,60	39,9	5,2

*Объем выборки $n = 7$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

4. Заключение

В ходе работы изучена возможность получения функциональных материалов на основе наноразмерного ГАП, полученного осаждением из раствора, обладающих выраженными фотокаталитическими свойствами. Предложен технологически простой, не требующий применения посторонних прекурсоров и промежуточных стадий, способ синтеза композиционного материала, представляющего собой коллоидный

сульфид кадмия, закрепленный на матрице гидроксиапатита. Были оценены функциональные характеристики разработанного композиционного материала $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-CdS}$ (оптическая ширина запрещенной зоны, фотокаталитическая активность). Показано, что *in-situ* декорирование матрицы гидроксиапатита наночастицами сульфида кадмия позволяет повысить фотокаталитическую активность наноразмерного ГАП в видимом свете. На разработанный материал подана заявка на патент.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».

Библиографический список:

1. **Yepseu, A.P.** Hot injection synthesis of CuS decorated CdS and ZnS nanomaterials from metal thiosemicarbazone complexes as single source precursors: Application in the photocatalytic degradation of methylene blue / A.P. Yepseu, L.E.T Ngoudjou, G.A. Tigwere et al. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – V. 166. – Art. № 112650. – 10 p. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112650.
2. **Alrababah, Y.M.** Wurtzite CdS ratio tunability on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ synergistic heterostructure for enhanced UV-induced photocatalytic decomposition of rhodamine 6G dye pollutant / Y.M. Alrababah, C.K. Sheng // *Alexandria Engineering Journal*. – 2024. – V. 100. – P. 300-311. DOI: 10.1016/j.aej.2024.05.050.
3. **Raju, A.G.** Fabrication of a heterostructure composite with CuO and FeS_2 as efficient photocatalyst for decolourisation of brilliant green / A.G. Raju, B.D. Rao, G. Himabindu, S.M. Botsa // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – V. 17. – P. 2648-2656. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.166.
4. **Zgura, I.** Cytotoxicity, antioxidant, antibacterial, and photocatalytic activities of ZnO–CdS powders / I. Zgura, N. Preda, M. Enculescu et al. // *Materials*. – 2020. – V. 13. – I. 1. – Art. № 182. – 17 p. DOI: 10.3390/ma13010182.
5. **Pouretedal, H.R.** Characterization and photocatalytic activity of ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, CdO, CdS and CdO/CdS nanoparticles in mesoporous SBA-15 / H.R. Pouretedal, S. Basati // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2015. – V. 34. – I. 1. – P. 11-19. DOI: 10.30492/ijcce.2015.12617.
6. **Aziz, N.A.B.** Impact of CuO loading for enhanced photocatalytic performance of CdS/CuO photocatalyst on rhodamine 6G dye decomposition under ultraviolet irradiation / N.A.B. Aziz, C.K. Sheng // *Materials Letters*. – 2023. – V. 47. – Art. № 134589. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.134589.
7. **Khan, M.D.** Designing of visible light active composites of CuS and ZnO for improved photocatalytic performance under solar light irradiation / M.D. Khan, M.H. Farooq, F. Iqra, A. Zulfikar, M. Rizwan // *Optik*. – 2022. – V. 271. – Art. № 170147. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jpleo.2022.170147.
8. **Weldegebrerial, G.K.** Photocatalytic activity of biosynthesized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for the degradation of methylene blue and methyl orange dyes / G.K. Weldegebrerial, A.K. Sibhatu // *Optik*. – 2021. – V. 241. – Art. № 167226. – 15 p. DOI: 10.1016/j.jpleo.2021.167226.
9. **Huang, W.** Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of yttrium modified hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanocatalyst / W. Huang, X. Lu, D. Jia et al. // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – I. 15. – P. 25602-25611. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.101.
10. **Hwang, I.S.** Hydrogen-treated TiO_2 nanorods decorated with bimetallic Pd–Co nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial inactivation / I.S. Hwang, V. Manikandan, R.P. Patil // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – V. 6. – I. 3. – P. 1562-1572. DOI: 10.1021/acsanm.2c04160.
11. **Duan, X.** Photocatalytic degradation of VOC waste gas in petrochemical sewage fields / X. Duan, Y. Qian, J. Wu et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – V. 61. – I. 51. – P. 18676-18684. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03272.
12. **Sharmin, F.** Highly efficient photocatalytic degradation of hazardous industrial and pharmaceutical pollutants using gadolinium doped BiFeO_3 nanoparticles / F. Sharmin, M.A. Basith // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 901. – I. 65. – Art. № 163604. – 12 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163604.
13. **Bora, L.V.** Solar photocatalytic pathogenic disinfection: fundamentals to state-of-the-art / L.V. Bora // *Water Science and Engineering*. – 2022. – V. 16. – I. 2. – P. 132-142. DOI: 10.1016/j.wse.2022.12.005.

14. **Hossain, Md.S.** Exploration of photo-catalytic activity of nano-hydroxyapatite based on the crystallographic parameters: Estimation of crystallite size using X-ray diffraction data/ Md. S. Hossain, S. Sarkar, S. Tarannum et al. // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2023. – V. 27 – I. 6. – Art. № 101769. – 13 p. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101769.
15. **Singh, H.** Formation of magnetite-based ceramic materials and their photocatalytic applications / H. Singh, A. Bokare, A. Kumar et al. // In book: *Advanced Ceramics for Versatile Interdisciplinary Applications* (Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials). – 2022. – Chapter 6. – P. 115-146. DOI: 10.1016/B978-0-323-89952-9.00016-6.
16. **Liu, Y.** Metal or metal-containing nanoparticle@MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst / Y. Liu, Z. Liu, D. Huang et al. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – V. 388. – P. 63-78. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.02.031.
17. **Aziz, N.A.** Water remediation capability of cubic-phase CdS nanoparticles as photocatalyst on photodegradation of aqueous Rhodamine 6G dye under UV irradiation / N.A. Aziz, C.K. Sheng, H.J. Jie // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2023. – V. 18. – I. 1. – P. 203-210. DOI: 10.15251/DJNB.2023.181.203.
18. **Sheng, C.K.** Annealing temperature-dependent CdS phase tunability in improving photocatalytic efficiency towards aquatic dye decomposition / C.K. Sheng, N.A.B. Aziz, Y.M. Alrababah // *Results in Materials*. – 2023. – V. 19. – Art. № 100445. – 6 p. DOI: 10.1016/j.rinma.2023.100445.
19. **Sheng, C.K.** pH-induced wurtzite-zinc blende heterogeneous phase formation, optical properties tuning and thermal stability improvement of green synthesized CdS nanoparticles / C.K. Sheng, Y.M. Alrababah // *Heliyon*. – 2023. – V. 9. – Art. № e15908. – 10 p. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e15908.
20. **Rempel, A.A.** Structure of cadmium sulfide nanoparticle micelle in aqueous solutions / A.A. Rempel, N.S. Kozhevnikova, S.V. Rempel // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – V. 62. – I. 2. – P. 398-402. DOI: 10.1007/s11172-013-0052-y.
21. **Kozhevnikova, N.S.** Cadmium sulfide nanoparticles prepared by chemical bath deposition / N.S. Kozhevnikova, A.S. Vorokh, A.A. Uritskaya // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – V. 84. – I. 3. – P. 225–250. DOI: 10.1070/rcr4452.
22. **Vorokh, A.S.** Mechanism of the formation of photosensitive nanostructured TiO₂ with low content CdS nanoparticles / A.S. Vorokh, N.S. Kozhevnikova, I.V. Baklanova et al. // *Doklady Physical Chemistry*. – 2016. – V. 467. – I. 2. – P. 56-59. DOI: 10.1134/S0012501616040059.
23. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
24. **Velisoju, V.K.** Selective hydrogenation and dehydrogenation using hydroxyapatite-based catalysts / V.K. Velisoju, H.P. Aytam, V. Akula // In book: *Design and Applications of Hydroxyapatite-Based Catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH, 2022. – Chapter 7. – P. 241-268. DOI: 10.1002/9783527830190.ch7.
25. **Nasr-Esfahani, M.** Alumina/TiO₂/hydroxyapatite interface nanostructure composite filters as efficient photocatalysts for the purification of air / M. Nasr-Esfahani, S. Fekri // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2012. – V. 107. – I. 1. – P. 89-103. DOI: 10.1007/s11144-012-0457-x.
26. **Navarro-Jaén, S.** Evaluation of the oxygen mobility in CePO₄-supported catalysts: mechanistic implications on the water–gas shift reaction / S. Navarro-Jaén, L.F. Bobadilla, F. Romero-Sarria, O.H. Laguna, N. Bion, J.A. Odriozola // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124. – I. 30. – P. 16391-16401. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03649.
27. **Tawfik, A.** Graphene/hydroxyapatite nano-composite for enhancement of hydrogen productivity from delignified duckweed / A. Tawfik, X. Tan, M. Elsamadony et al. // *Fuel*. – 2022. – V. 330. – Art. № 125537. – 12 p. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125537.
28. **Trung, T.S.** Valorization of fish and shrimp wastes to nano-hydroxyapatite/chitosan biocomposite for wastewater treatment / T.S. Trung, N.C. Minh, H.N. Cuong et al. // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2022. – V. 7. – I. 4. – Art. № 100485. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jsamd.2022.100485.
29. **Piccirillo, C.** Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: characteristics, performances and future perspectives / C. Piccirillo, P.M.L. Castro // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – V. 193. – P. 79-91. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.01.071.
30. **Sahoo, S.K.** Organic-inorganic hybrid hydroquinone bridged V-CdS/HAP/Pd-TCPP: A novel visible light active photocatalyst for phenol degradation / S.K. Sahoo, A.A. Das, D. Deka, B. Naik, N.K. Sahoo // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – V. 339. – Art. № 116721. – 12 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116721.
31. **Yan, T.** Self-sacrificing template synthesis of CdS quantum dots/Cd-Hap composite photocatalysts for excellent H₂ production under visible light / T. Yan, N. Li, Z. Jiang et al // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – I. 45. – P. 20616-20626. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.093.
32. **Xiaofang, L.** Hollow hydroxyapatite microspheres modified by CdS nanoparticles for efficiently

photocatalytic degradation of tetracycline / L. Xiaofang, X. Tianhong, Y. Weifeng, W. Qiang, Z. Rongjiang // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2020. – V. 106. – P. 148-158. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.10.023.

33. Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32. Способ получения суспензии гидроксипатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.

34. Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32. Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.

35. Kozhevnikova, N.S. Preparation of stable colloidal solution of cadmium sulfide CdS using ethylenediaminetetraacetic acid / N.S. Kozhevnikova, A.S. Vorokh, A.A. Rempel' // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – V. 80. – I. 3. – P. 391-394. DOI: 10.1134/S1070363210030035.

36. Bogdanova, E.A. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

References:

1. Yepseu A.P., Ngoudjou L.E.T, Tigwere G.A. et al. Hot injection synthesis of CuS decorated CdS and ZnS nanomaterials from metal thiosemicarbazone complexes as single source precursors: Application in the photocatalytic degradation of methylene blue, *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, vol. 166, art. no. 112650. 10 p. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112650.

2. Alrababah Y.M., Sheng C.K. Wurtzite CdS ratio tunability on α -Fe₂O₃/CdS synergistic heterostructure for enhanced UV-induced photocatalytic decomposition of rhodamine 6G dye pollutant, *Alexandria Engineering Journal*, 2024, vol. 100, pp. 300-311. DOI: 10.1016/j.aej.2024.05.050.

3. Raju A.G., Rao B.D., Himabindu G., Botsa S.M. Fabrication of a heterostructure composite with CuO and FeS₂ as efficient photocatalyst for decolourisation of brilliant green, *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 17, pp. 2648-2656. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.166.

4. Zgura I., Preda N., Enculescu M. et al. Cytotoxicity, antioxidant, antibacterial, and photocatalytic activities of ZnO–CdS powders, *Materials*, 2020, vol. 13, issue 1, art. no 182, 17 p. DOI: 10.3390/ma13010182.

5. Pouretedal H.R., Basati S. Characterization and photocatalytic activity of ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, CdO, CdS and CdO/CdS nanoparticles in mesoporous SBA-15, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2015, vol. 34, issue 1, pp. 11-19. DOI: 10.30492/ijcce.2015.12617.

6. Aziz N.A.B., Sheng C.K. Impact of CuO loading for enhanced photocatalytic performance of CdS/CuO photocatalyst on rhodamine 6G dye decomposition under ultraviolet irradiation, *Materials Letters*, 2023, vol. 47, art. no. 134589. 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.134589.

7. Khan M.D., Farooq M.H., Iqra F., Zulfikar A., Rizwan M. Designing of visible light active composites of CuS and ZnO for improved photocatalytic performance under solar light irradiation, *Optik*, 2022, vol. 271, art. no. 170147. 9 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170147.

8. Weldegebrical G.K., Sibhatu A.K. Photocatalytic activity of biosynthesized α -Fe₂O₃ nanoparticles for the degradation of methylene blue and methyl orange dyes, *Optik*, 2021, vol. 241, art. no. 167226. 15 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.167226.

9. Huang W., Lu X., Jia D. et al. Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of yttrium modified hematite (α -Fe₂O₃) nanocatalyst, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 15, pp. 25602-25611. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.101.

10. Hwang I.S., Manikandan V., Patil R.P. et al. Hydrogen-treated TiO₂ nanorods decorated with bimetallic Pd–Co nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial inactivation, *ACS Applied Nano Materials*, 2023, vol. 6, issue 3, pp. 1562-1572. DOI: 10.1021/acsanm.2c04160.

11. Duan X., Qian Y., Wu J. et al. Photocatalytic degradation of VOC waste gas in petrochemical sewage fields, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, vol. 61, issue 51, pp. 18676-18684. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03272.

12. Sharmin F., Basith M.A. Highly efficient photocatalytic degradation of hazardous industrial and pharmaceutical pollutants using gadolinium doped BiFeO₃ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 901, issue 65, art. no. 163604. 12 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163604.

13. Bora L.V. Solar photocatalytic pathogenic disinfection: fundamentals to state-of-the-art, *Water Science and Engineering*, 2022, vol. 16, issue 2, pp. 132-142. DOI: 10.1016/j.wse.2022.12.005.

14. Hossain Md.S., Sarkar S., Tarannum S. et al. Exploration of photo-catalytic activity of nano-hydroxyapatite based on the crystallographic parameters: Estimation of crystallite size using X-ray diffraction data, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2023, vol. 27, issue 6, art. no. 101769. 13 p. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101769.
15. Singh H., Bokare A., Kumar A. et al. Formation of magnetite-based ceramic materials and their photocatalytic applications, *Advanced Ceramics for Versatile Interdisciplinary Applications (Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials)*, 2022, chapter 6, pp. 115-146. DOI: 10.1016/B978-0-323-89952-9.00016-6.
16. Liu Y., Liu Z., Huang D. et al. Metal or metal-containing nanoparticle@MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst, *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, vol. 388, pp. 63-78. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.02.031.
17. Aziz N.A., Sheng C.K., Jie H.J. Water remediation capability of cubic-phase CdS nanoparticles as photocatalyst on photodegradation of aqueous Rhodamine 6G dye under UV irradiation, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2023, vol. 18, issue 1, pp. 203-210. DOI: 10.15251/DJNB.2023.181.203.
18. Sheng C.K., Aziz N.A.B., Alrababah Y.M. Annealing temperature-dependent CdS phase tunability in improving photocatalytic efficiency towards aquatic dye decomposition, *Results in Materials*, 2023, vol. 19, art. no. 100445. 6 p. DOI: 10.1016/j.rinma.2023.100445.
19. Sheng C.K., Alrababah Y.M. pH-induced wurtzite-zinc blende heterogeneous phase formation, optical properties tuning and thermal stability improvement of green synthesized CdS nanoparticles, *Heliyon*, 2023, vol. 9, art. no. e15908. 10 p. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e15908.
20. Rempel A.A., Kozhevnikova N.S., Rempel S.V. Structure of cadmium sulfide nanoparticle micelle in aqueous solutions, *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol. 62, issue 2, pp. 398-402 DOI: 10.1007/s11172-013-0052-y.
21. Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Urtskaya A.A. Cadmium sulfide nanoparticles prepared by chemical bath deposition, *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, issue 3, pp. 225-250. DOI: 10.1070/rcr4452.
22. Vorokh A.S., Kozhevnikova N.S., Baklanova I.V. et al. Mechanism of the formation of photosensitive nanostructured TiO₂ with low content CdS nanoparticles, *Doklady Physical Chemistry*, 2016, vol. 467, issue 2, pp. 56-59. DOI: 10.1134/S0012501616040059.
23. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
24. Velisoju V.K., Aytam H.P., Akula V. Selective hydrogenation and dehydrogenation using hydroxyapatite-based catalysts, *Design and Applications of Hydroxyapatite-Based Catalysts*. Weinheim, Wiley-VCH, 2022, chapter 7, pp. 241-268. DOI: 10.1002/9783527830190.ch7.
25. Nasr-Esfahani M., Fekri S. Alumina/TiO₂/hydroxyapatite interface nanostructure composite filters as efficient photocatalysts for the purification of air, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, vol. 107, issue 1, pp. 89-103. DOI: 10.1007/s11144-012-0457-x.
26. Navarro-Jaén S., Bobadilla L.F., Romero-Sarria F., Laguna O.H., Bion N., Odriozola J.A. Evaluation of the oxygen mobility in CePO₄-supported catalysts: mechanistic implications on the water–gas shift reaction, *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, issue 30, pp. 16391–16401. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03649.
27. Tawfik A., Tan X., Elsamadony M. et al. Graphene/hydroxyapatite nano-composite for enhancement of hydrogen productivity from delignified duckweed, *Fuel*, 2022, vol. 330, art. no. 125537. 12 p. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125537.
28. Trung T.S., Minh N.C., Cuong H.N. et al. Valorization of fish and shrimp wastes to nano-hydroxyapatite/chitosan biocomposite for wastewater treatment, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, vol. 7, issue 4, art. no. 100485. 9 p. DOI: 10.1016/j.jsamd.2022.100485.
29. Piccirillo C., Castro P.M.L. Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: characteristics, performances and future perspectives, *Journal of Environmental Management*, 2017, vol. 193, pp. 79-91. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.01.071.
30. Sahoo S.K., Das A.A., Deka D., Naik B., Sahoo N.K. Organic-inorganic hybrid hydroquinone bridged V-CdS/HAP/Pd-TCPP: A novel visible light active photocatalyst for phenol degradation, *Journal of Molecular Liquids*, 2021, vol. 339, art. no. 116721. 12 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116721.
31. Yan T., Li N., Jiang Z., Guan W., Qiao Z., Huang B. Self-sacrificing template synthesis of CdS quantum dots/Cd-Hap composite photocatalysts for excellent H₂ production under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, issue 45, pp. 20616-20626. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.093.
32. Xiaofang L., Tianhong X., Weifeng Y., Qiang W., Rongjiang Z. Hollow hydroxyapatite microspheres modified by CdS nanoparticles for efficiently photocatalytic degradation of tetracycline, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, vol. 106, pp. 148-158. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.10.023.
33. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
34. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya suspenzii apatita* [Method of

preparing apatite suspension]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).

35. Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Rempel' A.A. Preparation of stable colloidal solution of cadmium sulfide CdS using ethylenediaminetetraacetic acid, *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80, issue 3, pp. 391-394. DOI: 10.1134/S1070363210030035.

36. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

Original paper

Ex-situ modification of nanostructured hydroxyapatite by colloidal CdS particles

N.S. Kozhevnikova^{1,2}, E.A. Bogdanova^{1,3}, V.M. Skachkov¹, I.V. Baklanova¹, A.P. Tyutyunnik¹,
L.Yu. Buldakova¹, M.Yu. Yanchenko¹, A.A. Yushkov²

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

³*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.183

Abstract: The article discusses the possibility of obtaining functional composite materials with pronounced photocatalytic properties. A hybrid composite material based on nanoscale cadmium sulfide fixed on a matrix of hydroxyapatite obtained by precipitation from solution has been developed. The initial components and synthesized samples were certified using some modern physico-chemical analysis methods: X-ray phase analysis, energy dispersive X-ray analysis, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, the Brunauer-Emmett-Teller method. The functional characteristics of the developed composite material $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-CdS}$, in particular, the photocatalytic activity under the action of ultraviolet or visible radiation, are investigated. The efficiency of using the developed composite material as a photocatalyst was evaluated by the rate of oxidation of p-dihydroxybenzene (hydroquinone). Based on experimental data obtained, the values of the constants of the reaction rate of photocatalytic oxidation of hydroquinone and the time of its half-conversion under various conditions (radiation, the presence of a catalyst) are calculated. It is proved that the developed composite material, which is a hydroxyapatite modified with colloidal CdS particles, has pronounced catalytic properties and is a promising material for use as a photocatalyst. A patent application has been filed for the developed composite material.

Keywords: cadmium sulfide, chemical condensation from aqueous solutions, hydroxyapatite, composite material, photocatalysis.

Кожевникова Наталья Сергеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; доцент кафедры физической и коллоидной химии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет».

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Бакланова Инна Викторовна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Иванковского, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Тютюнник Александр Петрович – к.х.н., заведующий лабораторией структурного и фазового анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Булдакова Лариса Юрьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Янченко Михаил Юрьевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Юшков Антон Александрович – к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела магнетизма твердых тел Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Natal'ya S. Kozhevnikova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of inorganic synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, lecturer at Physical and colloid chemistry department of Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC «Giredmet»

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Inna V. Baklanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of quantum chemistry and spectroscopy named after A.L. Ivanovsky, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Alexandr P. Tyutyunnik – Ph. D., Head of the Laboratory of structural and phase analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Larisa Yu. Buldakova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of physical-chemical methods of analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Mikhail Yu. Yanchenko – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of physical-chemical methods of analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Anton A. Yushkov – Ph. D., Researcher at the Department of Magnetism of Solids at the Institute of Natural Sciences and Mathematics of the Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.