

## **In-situ модифицирование наноструктурированного гидроксиапатита наночастицами CdS**

Н.С. Кожевникова<sup>1</sup>, Е.А. Богданова<sup>2</sup>, В.М. Скачков<sup>1</sup>, И.В. Бакланова<sup>1</sup>, А.П. Тютюнник<sup>1</sup>,  
Л.Ю. Булдакова<sup>1</sup>, М.Ю. Янченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

<sup>2</sup>АО «Гиредмет»

111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2

skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.851

**Аннотация:** В статье обсуждается возможность получения функциональных композиционных материалов, обладающих выраженными фотокаталитическими свойствами. Разработан гибридный композиционный материал путем in-situ модифицирования наноструктурированного гидроксиапатита, полученного осаждением из раствора, частицами сульфида кадмия. 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 разработанных композиционных материалов на основе гидроксиапатита и сульфида кадмия, в частности, фотокаталитическая активность под действием ультрафиолетового или видимого излучения. Эффективность использования разработанного композиционного материала в качестве фотокатализатора оценивали по скорости окисления *n*-дигидроксибензола (гидрохинона). На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны значения констант скорости реакции фотокаталитического окисления гидрохинона и времени его полупревращения при различных условиях. Доказано, что разработанный композиционный материал на основе наноразмерных сульфида кадмия и гидроксиапатита, 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, гидрохинон, фотокатализ.

*Кожевникова Наталья Сергеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории нестехиометрических соединений, ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН».*

*Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., 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 УрО РАН»*

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

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

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

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

**In-situ modification of nanostructured hydroxyapatite by CdS particles**

N.S. Kozhevnikova<sup>1</sup>, E.A. Bogdanova<sup>2</sup>, V.M. Skachkov<sup>1</sup>, I.V. Baklanova<sup>1</sup>, A.P. Tyutyunnik<sup>1</sup>,  
L.Yu. Buldakova<sup>1</sup>, M.Yu. Yanchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.851

**Abstract:** The article discusses the possibility of obtaining functional composite materials with pronounced photocatalytic properties. A hybrid composite material has been developed by in-situ modification of nanostructured hydroxyapatite obtained by precipitation from solution with cadmium sulfide particles. The initial components and synthesized samples were certified using modern physicochemical methods of analysis: X-ray phase analysis, energy-dispersive X-ray analysis, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and the Brunauer-Emmett-Teller method. The functional characteristics of the developed composite materials based on hydroxyapatite and cadmium sulfide, in particular, photocatalytic activity under the action of ultraviolet or visible radiation, have been studied. The efficiency of using the developed composite material as a photocatalyst was estimated by the oxidation rate of n-dihydroxybenzene (hydroquinone). Based on the obtained experimental data, the values of the reaction rate constants of photocatalytic oxidation of hydroquinone and its half-life under various conditions were calculated. It was proven that the developed composite material based on nanosized cadmium sulfide and hydroxyapatite 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, hydroquinone, photocatalysis.

*Natal'ya S. Kozhevnikova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of non-stoichiometric compounds, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0001-9122-9078*

*Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC «Giredmet» ORCID: 0000-0002-6947-5368*

*Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS ORCID: 0000-0003-2551-3235*

*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, ORCID: 0000-0002-5643-7004*

*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, ORCID: 0000-0003-1366-0913*

*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, ORCID: 0000-0003-3642-7121*

*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, ORCID: 0000-0001-8306-906X*

Поступила в редакцию/received: 20.06.2025; после рецензирования/reviced: 12.07.2025; принята/accepted: 15.07.2025.

## **1. Введение**

В настоящее время разработаны и опробованы в промышленности различные способы очистки воздуха и воды от технических загрязнений  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO_x$  и др. органических и неорганических веществ, используют термическое дожигание, адсорбционные, озонные и биохимические методы. Однако применение классических процессов очистки, например, плазмохимического и озонсорбционного, теряет свою актуальность из-за наличия остаточных количеств озона, вещества первого класса опасности, который необходимо разлагать термически или каталитически до предельно допустимых значений (ПДК = 0,1 мг/м<sup>3</sup>).

Этим обусловлена актуальность развития новых подходов к защите окружающей среды, одним из которых является фотокаталитические реакции окисления органических соединений. Создание фотокатализаторов для очистки воды, воздуха и других сред является новым направлением в химии и химической технологии. Использование фотокатализаторов позволяет снижать энергоёмкость процессов очистки природных и сточных вод от загрязняющих веществ естественного и техногенного происхождения.

Согласно определению, данному В.Н. Пармоном, «Фотокатализ – изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света или в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и обеспечивают химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий» [1].

Одними из самых распространенных являются катализаторы на основе диоксида титана  $TiO_2$ , однако фотокаталитическая активность  $TiO_2$  ограничена поглощением только в ультрафиолетовой области, по этой причине катализатор не может быть эффективным в отсутствие солнечного света. Преодолеть это ограничение можно с помощью создания фотокатализаторов на основе полупроводников с меньшей, чем у  $TiO_2$ , шириной запрещенной зоны [2-10]. На сегодняшний день разработано множество активных фотокатализаторов на основе оксидов, сульфидов, оксинитридов, керамических и полимерных материалов [2-14]. Среди них в качестве перспективного фотокатализатора широко изучается сульфид кадмия  $CdS$  благодаря оптимальной величине запрещенной зоны ( $E_g = 2,4$  эВ) [2, 3, 5-7]. Однако чистый  $CdS$  обычно подвержен фотокоррозии в водных растворах, что ограничивает его активность и практическое широкомасштабное применение [2, 15].

Для решения этой проблемы, а также с целью улучшения его фотокаталитических характеристик проведены многочисленные исследования состава, структуры и свойств  $CdS$  [15]. Наиболее подходящим решением является соединение  $CdS$  с сокатализаторами для образования гетероструктур, способных повысить стабильность и улучшить фотокаталитический отклик. Присутствие сокатализаторов позволяет обеспечить активные центры для реакции, улучшить миграцию фотогенерированного заряда, способствуют эффективному разделению фотогенерированных электронов и дырок, тем самым замедляя фотокоррозию  $CdS$  и повышая стабильность фотокатализаторов [2, 15, 16].

Широко известный, благодаря активному использованию в различных областях медицины, гидроксипатит (ГАП) состава

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  вместе с тем является гетерогенным катализатором [17], используемым при осаждении металлов, дегидрировании [18], удалении газообразных загрязнителей [19], изотопном обмене  $^{18}O^2$  на  $^{16}O^2$  [20], переносе водорода [21] и очистке сточных вод [22], и может быть использован для создания эффективных фотокатализаторов [11, 14, 23-25]. Согласно литературным данным, совместное присутствие  $CdS$  и ГАП способствует получению материала с улучшенными фотокаталитическими характеристиками [11, 26].

В последние годы активно разрабатываются новые методы синтеза наноструктурированных материалов, обладающих фотокаталитическими свойствами, однако в этих методах используются прекурсоры и/или органические растворители, которые токсичны и требуют длительного времени реакции [1, 2]. Поэтому возникла потребность в разработке новых, экономичных, простых в управлении и экологически чистых методов, в которых не используются опасные или токсичные прекурсоры, а также органические растворители, для получения гетероструктур на основе сульфидов металлов с улучшенными фотокаталитическими свойствами.

В этом направлении авторами ранее были проведены работы по *ex-situ* модифицированию наноразмерного гидроксиапатита коллоидными частицами сульфида кадмия с целью получения гибридного композиционного материала, обладающего фотокаталитической активностью [27, 28].

Целью настоящей работы являлось получение наноструктурированного композиционного материала путем *in-situ* модифицирования гидроксиапатита сульфидом кадмия. Предложенный метод получения фотокатализатора совмещает растворный метод синтеза ГАП, относящийся к «зеленой» химии, с химическим методом осаждения  $CdS$  из водного раствора. Оценка влияния способа синтеза на фотокаталитическую активность полученных материалов продемонстрирована в реакциях окисления гидрохинона (ГХ) в видимой области оптического спектра и под действием УФ-излучения.

## 2. Материалы и методы

В качестве компонента-сокатализатора для получения наноструктурированного композиционного материала в работе был использован наноразмерный ГАП состава  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (площадь удельной поверхности  $S_{red} = 98,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ; плотность  $\rho = 2,93 \text{ г}/\text{см}^3$ ; средний диаметр частиц  $d_{cal} \sim 20 \text{ нм}$ ; см. рис. 1) получали осаждением из раствора согласно [29, 30].

Для получения образца композиционного материала

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  –  $CdS$  навеска порошка ГАП массой 0,3 г помещалась в 100 мл реакционной смеси, содержащей хлорид кадмия  $CdCl_2$  (0,01 моль/л), водный раствор аммиака  $NH_4OH$  (0,9 моль/л), диамид тиоугольной кислоты  $N_2H_4CS$  (0,05 моль/л). Начальное значение  $pH = 12,1$ , конечное значение  $pH = 13,6$ . Синтез проводили при непрерывном перемешивании со скоростью 170-180 об/мин в течение 480 мин при температуре  $72^\circ C$ .

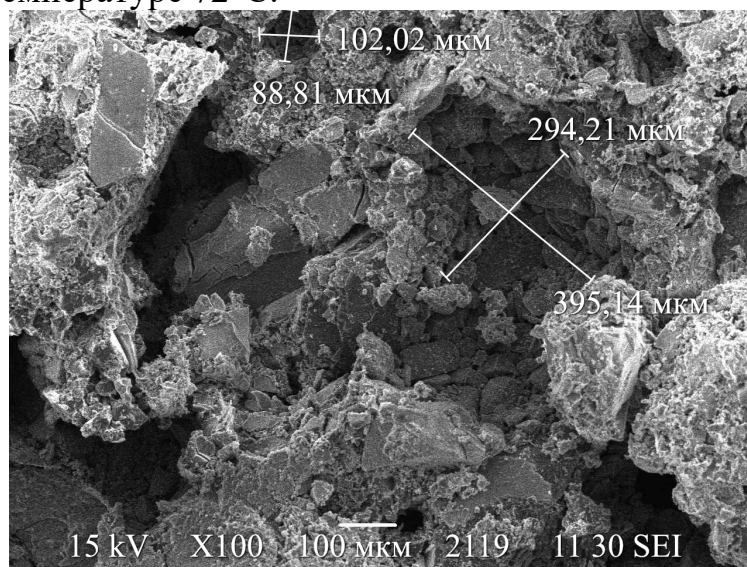


Рис. 1. Морфология  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , полученного осаждением из раствора [31].

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, США) 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; метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega Compact, оснащенный приставкой для элементного анализа EDS X-max Oxford Instruments; спектр поглощения зарегистрирован на спектрофотометре UV-3600 (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 *CdS* обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено малым размером частиц и наличием пор (см. Таблицу 1). In-situ модифицирование ГАП наночастицами *CdS* не приводит к значительному изменению площади поверхности исходного ГАП, при этом объем пор снижается практически в 2 раза.

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

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности $S_{red}$ , м <sup>2</sup> /г	Площадь пор $S_p$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор $V_p$ , см <sup>3</sup> /г	Убыль массы в процессе дегазации $\Delta m$ , %
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ *	98,8021±0,6497	10,3677	0,005483	-7,12
<i>CdS</i>	69,1056±0,3062	–	–	7,53
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	92,6184±0,4719	5,5609	0,002670	-4,36

\*Дегазация ГАП проводилась при  $T = 200$  °С 1 час.

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

Таблица 2. Фазовый состав наноструктурированного композита ГАП – *CdS*

Исследуемый образец	Фаза	Содержание $\varphi$ , масс.%	Параметры решетки, Å		Объем решетки $V$ , м <sup>3</sup>	Размер частиц $D$ , нм
			<i>a</i>	<i>c</i>		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	ГАП (пр.гр. $P63/m$ )	89,0	9,4198(11)	6,8903(8)	529,48(11)	13,4
	Сфалерит (пр.гр. $F-43m$ )	6,9	5,7912(10)	–	194,23(6)	7,0
	Вюрцит (пр.гр. $P6_3mc$ )	4,1	4,1142(9)	6,6650(32)	97,70(6)	5,0

В КР спектре ( $\lambda_{\text{лазера}} = 532$  нм) исходного ГАП (см. рис. 2 а) при 960 см<sup>-1</sup> регистрируются полносимметричные валентные колебания  $P-O(\nu_1(A_1))$ , а при 1044 см<sup>-1</sup> – асимметричным валентным колебаниям  $P-O(\nu_3(F_2))$ . Симметричные деформационные колебания  $O-P-O(\nu_2(E))$

фиксируются при  $430\text{ см}^{-1}$ , а асимметричные деформационные колебания  $O-P-O(\nu_4(F_2))$  – при  $587$  и  $607\text{ см}^{-1}$ . Валентным колебаниям связи гидроксид-иона  $O-H$  соответствует узкая мода при  $3571\text{ см}^{-1}$ , деформационным колебаниям линия – при  $1073\text{ см}^{-1}$ . В КР спектре ( $\lambda_{\text{лазера}} = 532\text{ нм}$ ) образца ГАП– $CdS$  (см. рис. 2 б) наблюдаются как моды  $CdS$ , так и линии принадлежащие ГАП:  $960$  (ГАП),  $602$  ( $CdS$ ),  $431$  (ГАП) и  $302$  ( $CdS$ )  $\text{см}^{-1}$ . При возбуждении ИК лазером ( $\lambda_{\text{лазера}} = 785\text{ нм}$ ) в КР спектре проявляются только линии ГАП ( $1073$ ,  $1049$ ,  $964$ ,  $592$  и  $433\text{ см}^{-1}$ ) (см. рис. 2 в), линий  $CdS$  в спектре не фиксируются. Глубина проникновения для ИК лазера гораздо больше, чем для видимого зеленого лазера, поэтому при возбуждении  $\lambda_{\text{лазера}} = 532\text{ нм}$  записывается КР спектр с поверхности, а при возбуждении  $\lambda_{\text{лазера}} = 785\text{ нм}$  – из объема образца.

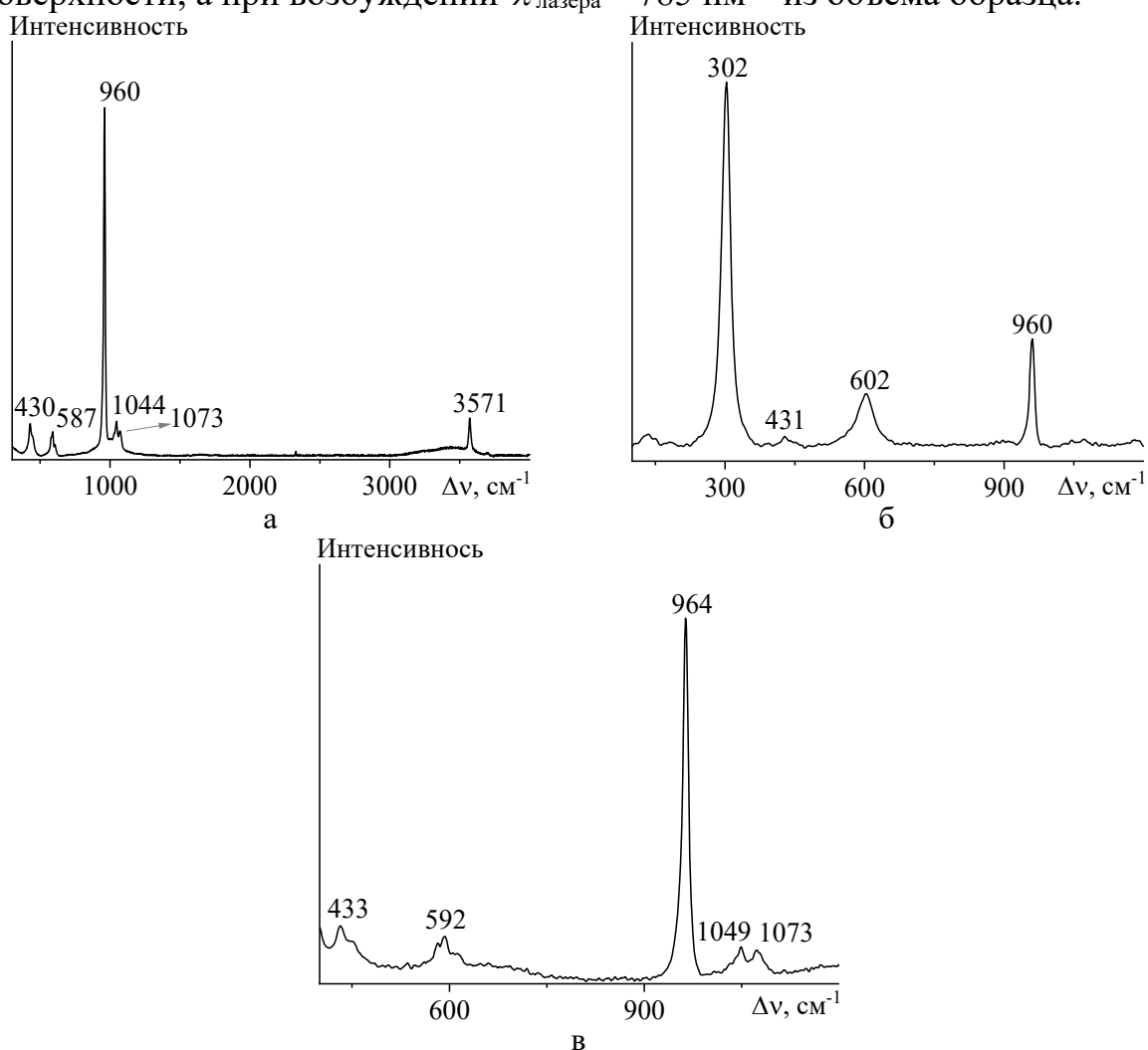


Рис. 2. КР-спектры: ГАП (а); композиционный материал ГАП– $CdS$  при возбуждении лазером  $532\text{ нм}$  (б) и  $785\text{ нм}$  (в).

Проведенные морфологические исследования показали, что для композиционного материала ГАП– $CdS$ , как и для стехиометрического ГАП, характерна агрегация частиц в процессе синтеза (см. рис. 3). В

порошке композиционного материала ГАП–*CdS* наряду с агрегированными частицами композита присутствуют несвязанные ультрадисперсные частицы *CdS* с четкой гексагональной огранкой (см. рис. 3 б).

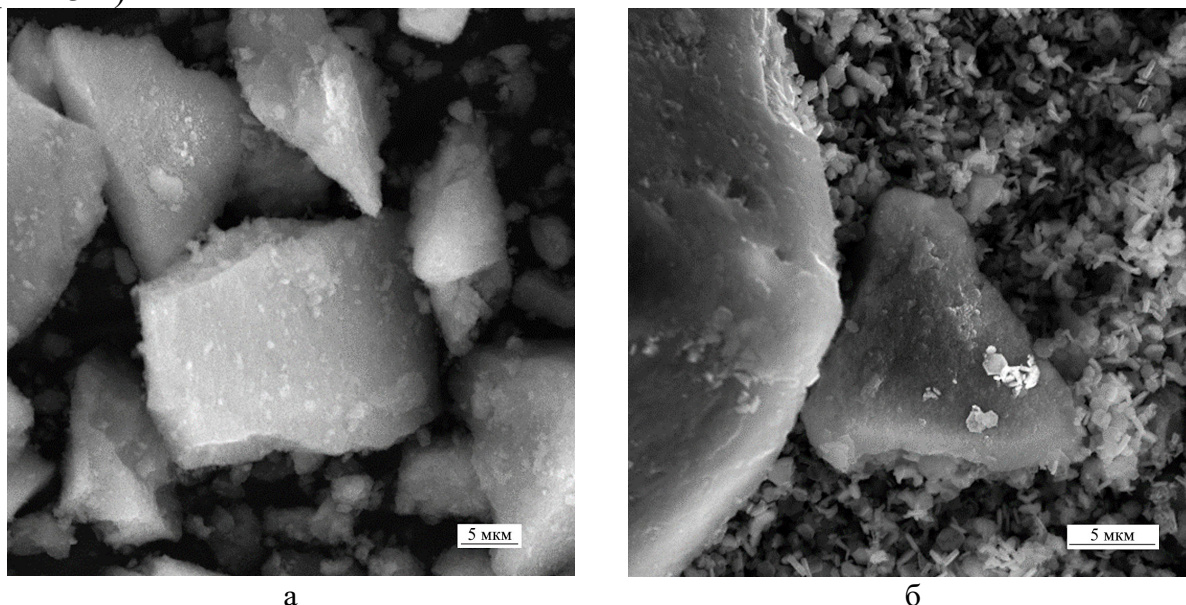


Рис. 3. Морфология поверхности исследуемых образцов: а – исходный ГАП, полученный осаждением из раствора; б – композиционный материал ГАП–*CdS*.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа обнаруживают присутствие основных элементов, входящих в состав исходных компонентов, и подтверждают образование композиционного материала ГАП–*CdS*, представляющего собой гидроксипатит с включениями ультрадисперсных частиц сульфида кадмия, равномерно распределенных по его поверхности (см. рис. 4).

На рис. 5 а представлен спектр 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  $\alpha$  – коэффициент поглощения образца,  $h\nu$  – энергия кванта света,  $A$  – константа, не зависящая от частоты падающего излучения  $\nu$ ,  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны,  $n = 1/2$  для прямых разрешенных переходов. Для определения  $E_g$  построена зависимость  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ , и линейный участок экстраполирован к нулевому значению (см. рис. 5 б). Значение  $E_g$  составило 2,3 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. 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.

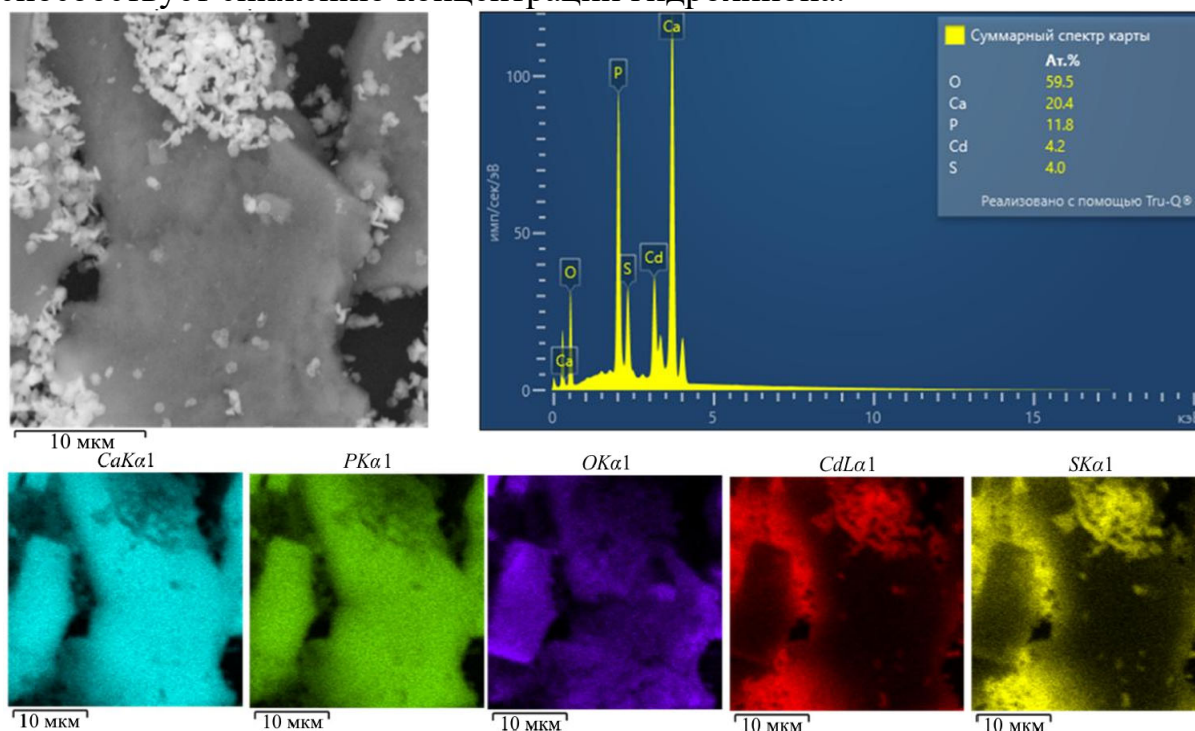


Рис. 4. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа композиционного материала ГАП–*CdS*.

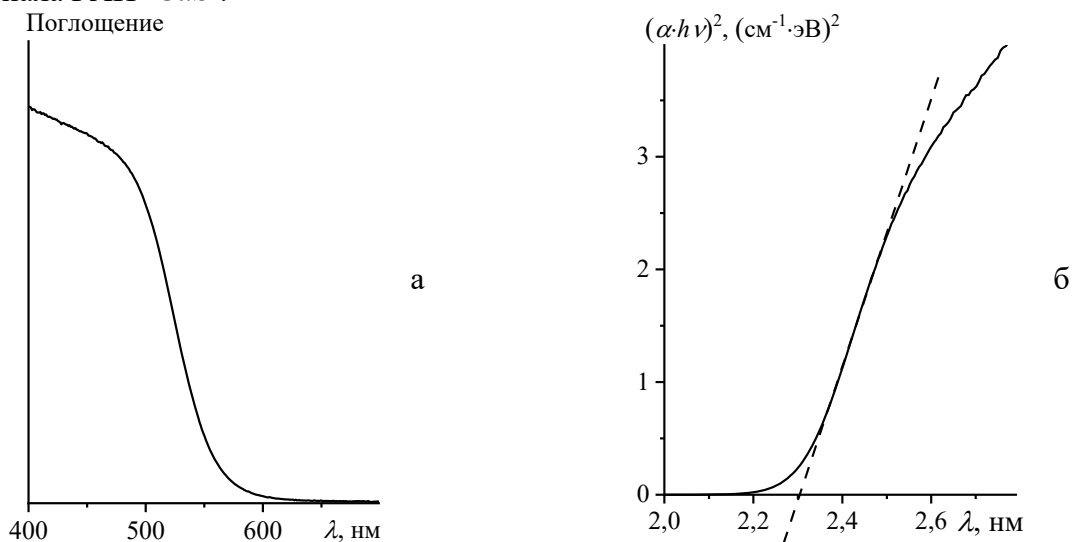


Рис. 5. Спектр поглощения (а) и графическое определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  с использованием метода Тауца (б) композиционного материала ГАП–*CdS*.

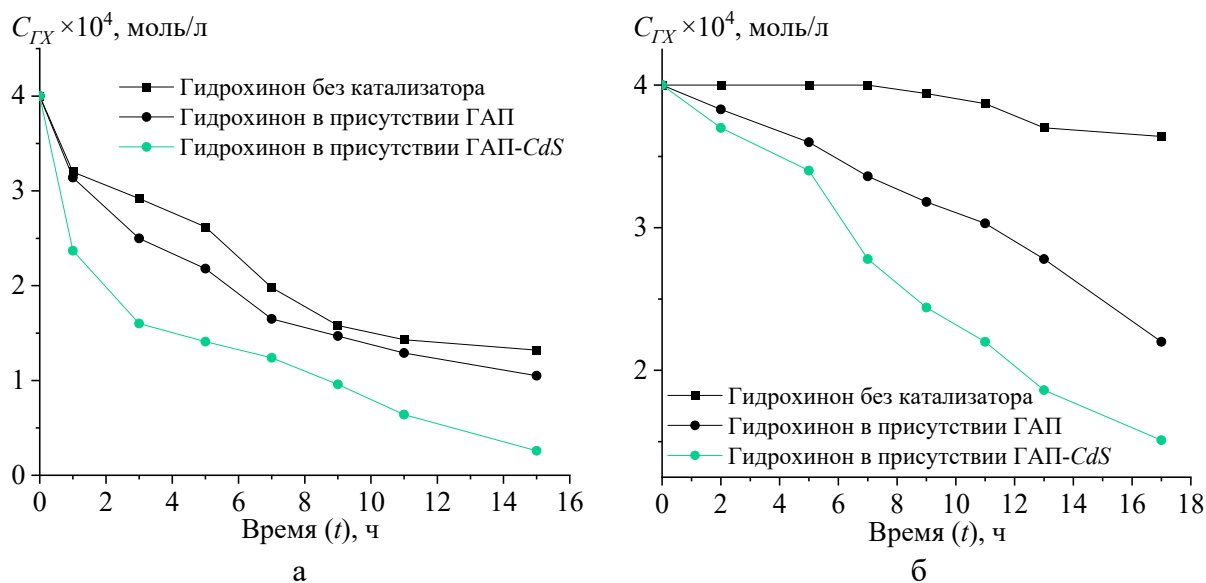


Рис. 6. Изменение концентрации гидрохинона под действием УФ-излучения (а) и под действием синего света (б) без катализатора и в присутствии стехиометрического ГАП и композиционного материала  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$ .

Таблица 4. Значения констант скорости реакции фотокаталитического окисления ГХ ( $k_s$ ) и времени полупревращения ГХ ( $\tau$ ) 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 $k_s$ , $\varepsilon, \%$	Время полупревращения $\tau, ч$
Под действием синего света				
Без катализатора	$0,06 \pm 0,06$	0,06	10,4	300
В присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$0,72 \pm 0,12$	0,13	16,8	26,7
В присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	$1,38 \pm 0,25$	0,28	18,6	13,9
Под действием УФ-излучения				
Без катализатора	$3,20 \pm 1,25$	1,35	39,2	6,0
В присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$3,68 \pm 1,35$	1,46	36,8	5,2
В присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	$4,72 \pm 1,49$	1,61	31,6	4,1

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

Из полученных экспериментальных данных следует, что стехиометрический ГАП и композиционный материал ГАП–CdS обладают выраженными фотокаталитическими свойствами в видимом диапазоне оптического спектра (см. рис. 6 б). В УФ-диапазоне ГАП, в отличие от композита ГАП–CdS, проявляет значительно меньшую активность (см. рис. 6 а). Значения констант скорости и времени полупревращения в реакции фотокаталитического окисления ГХ свидетельствуют, что композиционный материал ГАП–CdS обладает фотокаталитическими свойствами как в видимой области спектра, так и в УФ-диапазоне (см. Таблицу 4).

#### 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 способ синтеза наноструктурированного композиционного материала, представляющего собой сульфид кадмия, закрепленный на матрице гидроксиапатита. Наряду с физико-химическими свойствами (структурные и поверхностные характеристики, морфология), были оценены функциональные характеристики разработанного композиционного материала  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$  (оптическая ширина запрещенной зоны, фотокаталитическая активность). Показано, что in-situ декорирование матрицы гидроксиапатита наночастицами сульфида кадмия позволяет повысить фотокаталитическую активность наноразмерного ГАП. Экспериментально установлено, что композиционный материал  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$  является перспективным материалом, обладающим выраженными фотокаталитическими свойствами как в видимой области спектра, так и в УФ-диапазоне. На разработанный материал подана заявка на патент.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№124020600007-8, № 124020600013-9).*

#### Библиографический список:

1. **Пармон, В.Н.** Фотокатализ: Вопросы терминологии // В кн.: Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / под ред. К.И. Замаева, В.Н. Пармона. – Новосибирск: Наука, 1991. С. 7-17.
2. **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.
3. **Alrababah, Y.M.** Wurtzite CdS ratio tunability on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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.
4. **Raju, A.G.** Fabrication of a heterostructure composite with CuO and FeS<sub>2</sub> 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.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **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. Zulfiqar, M. Rizwan // *Optik*. – 2022. – V. 271. – Art. № 170147. – 9 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170147.

9. **Weldegebrerial, G.K.** Photocatalytic activity of biosynthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.ijleo.2021.167226.
10. **Huang, W.** Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of yttrium modified hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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.
11. **Yan, T.** Self-sacrificing template synthesis of CdS quantum dots/Cd-Hap composite photocatalysts for excellent H<sub>2</sub> 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.
12. **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.
13. **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.
14. **Zhu, K.** Hydrothermal synthesis and morphology variation of cadmium hydroxyapatite / K. Zhu, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 177. – I. 12. – P. 4379-4385. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.09.025.
15. **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.
16. **Vorokh, A.S.** Mechanism of the formation of photosensitive nanostructured TiO<sub>2</sub> 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.
17. **Nishikawa, H.** Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane / H. Nishikawa, K. Omamiuda // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 179. – I. 1–2. – P. 193-200. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00325-9.
18. **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.
19. **Nasr-Esfahani, M.** Alumina/TiO<sub>2</sub>/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.
20. **Navarro-Jaén, S.** Evaluation of the oxygen mobility in CePO<sub>4</sub>-supported catalysts: mechanistic implications on the water–gas shift reaction / S. Navarro-Jaén, L.F. Bobadilla, F. Romero-Sarria et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124. – I. 30. – P. 16391-16401. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03649.
21. **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.
22. **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.
23. **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.
24. **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.
25. **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.
26. **Xiaofang, L.** Hollow hydroxyapatite microspheres modified by CdS nanoparticles for efficiently photocatalytic degradation of tetracycline / L. Xiaofang, X. Tianhong, Y. Weifeng, W. et al. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2020. – V. 106. – P. 148-158. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.10.023.
27. **Кожевникова, Н.С.** Ex-situ модифицирование наноструктурированного ГАП коллоидными частицами CdS / Н.С. Кожевникова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков и др. // *Физико-химические аспекты*

изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 183-197. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.183.

28. Пат. 2838999 Российская Федерация, МПК АА61К33/24, А61L27/46, А61L27/54, А61L 27/56. Способ получения композиционного материала на основе гидроксиапатита, содержащего наночастицы сульфида кадмия / Богданова Е.А., Кожевникова Н.С., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель: ФГБУН ИХТТ УрО РАН. – № 2024126687, заявл. 11.09.2024; опубл. 24.04.2025 Бюл. № 12 – 9 с.

29. Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК С01В25/32. Способ получения суспензии гидроксиапатита / 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.

30. Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК С01В25/32. 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.

31. 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. Parmon V.N. Fotokataliz: voprosy terminologii [Photocatalysis: terminology issues], Fotokataliticheskoe preobrazovanie solnechnoj energii [Photocatalytic conversion of solar energy], ed. by K.I. Zamaraev, V.N. Parmon. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991, pp. 7-17. (In Russian).
2. 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.
3. Alrababah Y.M., Sheng C.K. Wurtzite CdS ratio tunability on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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.
4. Raju A.G., Rao B.D., Himabindu G., Botsa S.M. Fabrication of a heterostructure composite with CuO and FeS<sub>2</sub> 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Khan M.D., Farooq M.H., Iqra F., Zulfiqar 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.
9. Weldegebrical G.K., Sibhatu A.K. Photocatalytic activity of biosynthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.
10. Huang W., Lu X., Jia D. et al. Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of yttrium modified hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanocatalyst, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 15, pp. 25602-25611. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.101.
11. 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 H<sub>2</sub> 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.
12. 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.
13. 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.

14. Zhu K., Yanagisawa K., Onda A., Kajiyoshi K. Hydrothermal synthesis and morphology variation of cadmium hydroxyapatite, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, vol. 177, issue 12, pp. 4379-4385. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.09.025.

15. Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Uritskaya 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.

16. Vorokh A.S., Kozhevnikova N.S., Baklanova I.V. et al. Mechanism of the formation of photosensitive nanostructured TiO<sub>2</sub> with low content CdS nanoparticles, *Doklady Physical Chemistry*, 2016, vol. 467, issue 2, pp. 56-59. DOI: 10.1134/S0012501616040059.

17. Nishikawa H., Omamiuda K. Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, vol. 179, issue 1-2, pp. 193-200. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00325-9.

18. 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.

19. Nasr-Esfahani M., Fekri S. Alumina/TiO<sub>2</sub>/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.

20. Navarro-Jaén S., Bobadilla L.F., Romero-Sarria F. et al. Evaluation of the oxygen mobility in CePO<sub>4</sub>-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.

21. 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.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Ex-situ modifikatsirovaniye nanostrukturirovannogo GAP kolloidnymi chastitsami CdS [Ex-situ modification of nanostructured HAP by colloidal CdS particles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2024, issue 16, pp. 183-197. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.183. (In Russian).

28. Bogdanova E.A., Kozhevnikova N.S., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya kompozitsionnogo materiala na osnove gidroksiapatita, soderzhashhego nanochastitsy sulfida kadmiya* [Method of producing hydroxyapatite-based composite material containing cadmium sulphide nanoparticles] Patent RF, no. 2838999, 2025. (In Russian).

29. 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).

30. 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).

31. 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.