

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.52, 546.562, 539.26, 544.225.22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>**Структурные, оптические и фотокаталитические свойства дисперсий CuS, легированных Mn<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>**Л. Н. Маскаева<sup>1,2✉</sup>, М. А. Лысанова<sup>1</sup>, О. А. Липина<sup>3</sup>, В. И. Воронин<sup>4</sup>, Е. А. Кравцов<sup>4</sup>,  
А. В. Поздин<sup>1</sup>, В. Ф. Марков<sup>1,2</sup><sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Российская Федерация<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации  
по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»  
ул. Мира, 22, Екатеринбург 620022, Российская Федерация<sup>3</sup>ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»,  
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург 620041, Российская Федерация<sup>4</sup>ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук»  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург 620108, Российская Федерация**Аннотация**

Расчетом ионных равновесий в системе «CuCl<sub>2</sub> (Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) – NaCH<sub>3</sub>COO – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» определены концентрационные области образования сульфида меди CuS как нелегированного, так и легированного переходными металлами (Mn, Ni). Химическим осаждением на подложках из матированного стекла получены легированные марганцем либо никелем порошки и тонкопленочные слои CuS(Mn) и CuS(Ni) толщиной 170–200 нм. Рентгеновской дифракцией установлено образование дисперсий на основе CuS по типу гексагональной структуры ковелина (пр. гр. *R<sub>3</sub>mmc*). Ширина запрещенной зоны  $E_g$  пленки CuS (2.08 эВ) увеличивается до 2.37 и 2.49 эВ при легировании никелем и марганцем. Показано, что оптимальными фотокаталитическими свойствами в видимой области спектра обладают порошки CuS(Ni). Установлено увеличение степени фоторазложения органического красителя метиленовый синий в щелочной среде.

**Ключевые слова:** химическое осаждение, сульфид меди, тонкие пленки, порошки, легирование, марганец, никель, метиленовый синий, фотокаталитическое разложение

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение # 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022). Исследование оптических свойств проведено в Институте химии твердого тела УрО РАН (тема 124020600024-5), рентгеноструктурный анализ выполнен в Институте физики металлов УрО РАН.

**Для цитирования:** Маскаева Л. Н., Лысанова М. А., Липина О. А., Воронин В. И., Кравцов Е. А., Поздин А. В., Марков В. Ф. Структурные, оптические и фотокаталитические свойства дисперсий CuS, легированных Mn<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 265–279. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>

**For citation:** Maskaeva L. N., Lysanova M. A., Lipina O. A., Voronin V. I., Kravtsov E. A., Pozdin A. V., Markov V. F. Structural, optical, and photocatalytic properties of dispersions of CuS doped with Mn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(2): 265–279. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>

✉ Маскаева Лариса Николаевна, e-mail: [larisamaskaeva@yandex.ru](mailto:larisamaskaeva@yandex.ru)

© Маскаева Л. Н., Лысанова М. А., Липина О. А., Воронин В. И., Кравцов Е. А., Поздин А. В., Марков В. Ф., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

В настоящее время особую актуальность приобрела проблема очистки водной среды в связи с возрастающим вредным воздействием на живые организмы продуктов нефтеперерабатывающих заводов, химических предприятий, специализирующихся на окрашивании тканей, обработке кожи, а также предприятий по производству синтетических смол, пестицидов, агрохимикатов, лекарственных препаратов и т. д. Образующееся в результате промышленных процессов токсичные органические соединения накапливаются в сточных водах и оказывают канцерогенное, тератогенное и мутагенное действие на организм человека [1].

Эффективным и экономичным способом разложения органических соединений до безвредных конечных продуктов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) являются процессы фотокатализа и фотоэлектрокатализа, протекающие при воздействии излучения ультрафиолетового или видимого диапазона спектра в присутствии веществ-катализаторов. В обзоре [2] обобщены и проанализированы исследования, посвященные использованию в качестве катализаторов неорганических полупроводников (оксидов и халькогенидов металлов), благодаря которым можно осуществлять разложение большого числа органических соединений. Проведенный анализ достижений и возникающих проблем при использовании различных фотокаталитических материалов позволил авторам работы сформулировать основные требования, предъявляемые к гетерогенным фотокатализаторам, среди которых относительно высокая эффективность адсорбции видимого света, способствующая образованию электрон-дырочных пар и препятствующая процессам объемной рекомбинации, а также химическая устойчивость материалов и низкая стоимость их получения.

Одним из наиболее интенсивно изучаемых в течение нескольких десятилетий полупроводниковых оксидных фотокатализаторов является диоксид титана  $TiO_2$  ( $E_g = 3.2$  эВ). Данный материал обладает высокой фотокаталитической активностью, химической стабильностью, долговечностью, наряду с относительно низкой стоимостью [3]. Однако фотокаталитическая активность этого оксида проявляется, как правило, при использовании ультрафиолетового излучения, доля которого в солнечном спектре составляет ~8%. Согласно литературным данным, актуальным на сегодняшний день является создание эффективных фотокатализаторов с шириной за-

прещенной зоны менее 3.2 эВ, активных в видимой области спектра, в связи с чем всё большее внимание исследователей уделяется материалам на основе халькогенидов переходных металлов, а также некоторых других неорганических полупроводников, обладающих уникальными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и каталитическими свойствами. Для оценки их фотокаталитических характеристик изучают процесс фотолиза контролируемых количеств известных органических красителей, таких как метиленовый синий (МС) [4], родамин-В [5] и метиловый оранжевый (МО) [6].

Из множества соединений на основе халькогенидов металлов наиболее перспективным является нетоксичный моносulfид меди CuS, полупроводник *p*-типа с шириной запрещенной зоны 1.2–2.4 эВ [7, 8]. Эффективное разделение фотовозбужденных носителей заряда в sulfиде меди (II) обусловлено его структурными свойствами, в частности, наличием вакансионных дефектов [9], а характерное для них расположение электронных зон с соответствующими окислительно-восстановительными потенциалами способствует генерации фотоактивных центров (радикалов  $\cdot OH$  и  $\cdot O^{2-}$ ), обеспечивая деградацию токсичных органических соединений при освещении видимым светом [10].

Поиск новых фотокатализаторов, позволяющих осуществлять эффективное разложение органических соединений при воздействии видимого излучения, мотивировал исследователей к получению CuS в наносостоянии, в частности, в форме многоуровневых полых наносфер [11], пористых суперструктур [12], наночастиц [13], нанопроволок [14], наностержней [15], нановолокон [16], нанопластинок [17, 18], наночеток [19] и иерархических трубчатых структур [20]. Среди упомянутых публикаций хотелось бы выделить работу, в которой сообщается о контролируемом синтезе пористых суперструктур CuS и их применении для каталитического разложения органических красителей в отсутствие света путем окисления гидроксидных радикалов, образующихся при разложении  $H_2O_2$  в каталитической реакции [12]. Согласно опубликованным данным, использование CuS в нанодисперсном состоянии для фотокаталитической очистки водных сред от органических соединений является перспективным, однако для эффективного фотокатализа в видимом свете поверхность sulfида меди должна быть модифицирована.

Как известно, внедрение посторонних ионов-примесей изменяет координационное окружение иона металла-хозяина в решетке сульфида металла, модифицируя электронную зонную структуру соединения за счет появления локализованных электронных уровней энергии в запрещенной зоне. Поэтому, несмотря на возможность успешного применения в процессах фоторазложения недопированного сульфида меди, исследователи осуществляют его легирование ионами переходных металлов, таких как  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  [21,22]. Так, Sreelekha et al. [23] сообщают о получении наночастиц сульфида меди, легированных кобальтом, эффективность фотокаталитического действия с участием которых оказалась в 1.3 раз выше по сравнению с наночастицами чистого сульфида меди в тех же условиях. Авторы объясняют увеличение эффективности CuS(Co) изменением электронной структуры соединения, приводящему к более медленной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. Теми же авторами были синтезированы наночастицы сульфида меди, легированные железом [24] и никелем [25]. Наибольшую эффективность продемонстрировали структуры, содержащие 3 ат. % Fe и 3 ат. % Ni, в присутствии которых эффективность фоторазложения родамина под воздействием видимого света составила 98.53 и 98.46 % соответственно. Для обеих систем эффективность катализаторов существенно возросла по сравнению с недопированным сульфидом меди. На улучшение фотокаталитических свойств сульфида меди в результате легирования, по мнению авторов, влияет как изменение электронной структуры, так и увеличение количества каталитически активных центров на поверхности полупроводника.

Для получения наноструктур на основе сульфида меди используются многочисленные методы синтеза, включающие химическое осаждение с использованием водных растворов сульфида натрия  $Na_2S$  либо сероводорода  $H_2S$  [26], метод SILAR [27], гидротермальный [28], твердофазный [29] и сонохимический синтез [30].

От способа получения в значительной степени зависят морфологические особенности и кристаллическая структура фотокатализаторов, что в конечном итоге определяет физические и химические способности к фоторазложению. Особого внимания заслуживает метод химического осаждения из водных сред (CBD), отличающийся технологической простотой, минимальным энергопотреблением, относительно низкой тем-

пературой проведения процесса, а также гибкостью управления им, обеспечивая широкие возможности варьирования состава, функциональных свойств при получении сульфида металла как в тонкопленочном, так и порошкообразном состояниях [31]. Важным преимуществом описываемого метода является возможность прогнозирования условий химического синтеза как бинарных, так и тройных соединений с использованием расчетных методик, приведенных в работе [31].

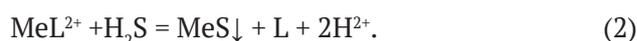
Настоящая работа посвящена разработке условий гидрохимического синтеза пленок и порошков CuS(Ni) и CuS(Mn) в реакционных системах различного состава, исследованию их состава, структуры, оптических и фотокаталитических свойств на примере красителя метиленового синего (МС).

## 2. Термодинамическая оценка условий образования твердых фаз сульфидов и гидроксидов меди (II), марганца и никеля

Процесс получения твердой фазы сульфида металла гидрохимическим осаждением представляет совокупность сложных межмолекулярных взаимодействий в объеме системы, включающей гидролитическое разложение тиомочевинны с образованием сероводородной кислоты  $H_2S$  и цианамиды  $H_2CN_2$ :



и последующим образованием сульфида металла



Анализ ионных равновесий с целью поиска условий образования сульфидов меди, марганца, никеля и их гидроксидов проводили в реакционных системах « $CuCl_2 - CH_3COONa - CH_3COOH - N_2H_4CS$ », « $CuCl_2 - MnCl_2 - CH_3COONa - N_2H_4CS$ » и « $CuCl_2 - NiSO_4 - CH_3COONa - N_2H_4CS$ » при 298 К. В первом приближении в качестве критерия образования сульфида металла  $MeS$  в разбавленных растворах было использовано следующее равенство:

$$ПИ_{MeS} = ПР_{MeS}, \quad (3)$$

где  $ПИ_{MeS}$  – ионное произведение сульфида металла;  $ПР_{MeS}$  – произведение растворимости твердой фазы  $MeS$ .

Долю незакомплексованных активных ионов металла  $Me^{n+}$ , способных вступать в химическую реакцию с  $S^{2-}$ , определяли из выражения:

$$\alpha_{\text{Me}^{2+}} = \frac{[\text{Me}^{2+}]}{C_{\text{Me}^{2+}}} = \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_1} + \frac{[L_{1,2}]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L_{1,2,\dots,n}]^n}{k_{1,2,\dots,n}}}, \quad (4)$$

где  $C_{\text{Me}^{2+}}$  – суммарная аналитическая концентрация соли металла в растворе;  $L_1, L_{1,2}, L_{1,2,\dots,n}$  – концентрация лиганда;  $k_1, k_{1,2}, k_{1,2,\dots,n}$  – константы нестойкости различных комплексных форм металла.

Используя справочные значения термодинамических констант устойчивости комплексных ионов  $\text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  был проведен анализ ионных равновесий во всех приведенных выше системах. На рис. 1 приведены графические зависимости долевых концентраций комплексных форм ионов меди (а), марганца (б) и никеля (в) от величины pH. Пунктирной линией отмечена величина pH химического осаждения обсуждаемых сульфидов металлов.

Для определения минимальной концентрации соли металла  $C_{\text{H}}$ , при которой будет происходить образование твердой фазы  $\text{MeS}$  с учетом зародышей критического размера в исследуемых системах, использовали выражение [31]:

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{MeS}} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \left( p k_{\text{H}_2\text{S}} - 2p\text{H} + 0.5pK_{\text{C}} + +0.5p[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}} + 0.5p\frac{\beta_{\text{H}}}{\beta_{\text{S}}} \right) - \frac{0.86\sigma V_{\text{M}}}{RT r_{\text{кр}}}, \quad (5)$$

где  $p$  – показатель (отрицательный логарифм);  $p\text{PP}_{\text{MeS}}$  – показатель произведения растворимости ( $p\text{PP}_{\text{CuS}} = 35.2, p\text{PP}_{\text{MnS}} = 12.6, p\text{PP}_{\text{NiS}} = 20.45$ ) [32];  $\alpha_{\text{Me}^{2+}}$  – долевая концентрация свободных ионов металла;  $k_{\text{H}_2\text{S}}, k_{\text{H}_2\text{CN}_2}$  – константы ионизации сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  (19.88) [32] и циана-

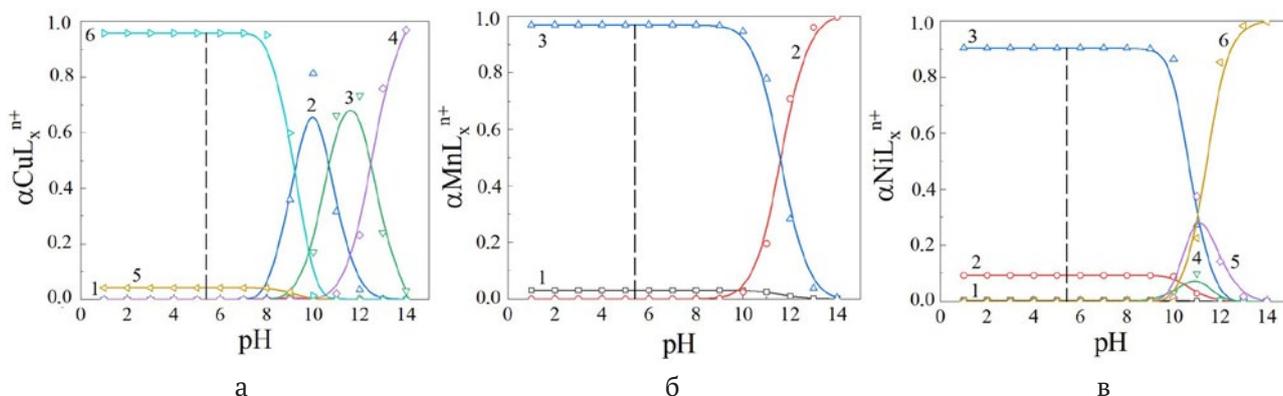
мида  $\text{H}_2\text{CN}_2$  (21.52) [32];  $K_{\text{C}}$  – константа гидролитического разложения тиомочевин,  $pK_{\text{C}} = 22.48$ , [31];  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}}$  – начальная концентрация тиомочевин; величины  $\beta_{\text{H}}$  и  $\beta_{\text{S}}$  определяли из выражений  $\beta_{\text{S}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + k_{\text{HS}^-}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $\beta_{\text{H}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HCN}_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}$  [31];  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия сульфида металла (поверхностное натяжение) принималась равной  $1.0 \text{ Дж/м}^2$  [31];  $V_{\text{M}}$  – мольный объем сульфида металла ( $V_{\text{M}(\text{CuS})} = 3.19 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $V_{\text{M}(\text{MnS})} = 2.18 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $V_{\text{M}(\text{NiS})} = 1.68 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ );  $r_{\text{кр}}$  – радиус зародыша критического размера принимался равным  $3.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  [31];  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Помимо основной реакции образования  $\text{MeS}$  при химическом осаждении в щелочной среде протекают побочные реакции образования, в частности, гидроксидов металлов. Расчет условий их образования был проведен по уравнению [31]:

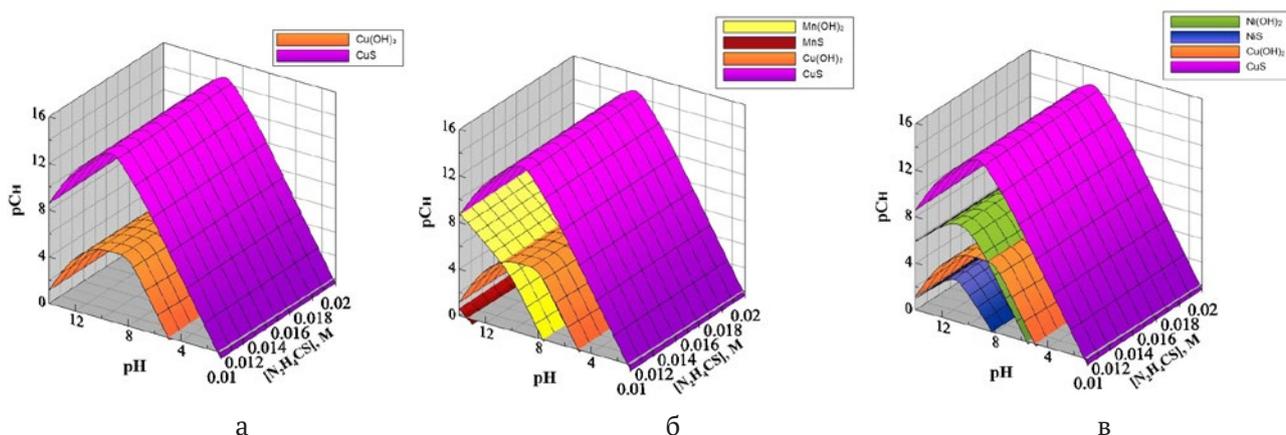
$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{Me}(\text{OH})_2} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - 2pK_{\text{W}} + 2p\text{H}, \quad (6)$$

где  $C_{\text{H}}$  – минимальная концентрация соли металла, необходимая для образования твердой фазы гидроксида металла ( $\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2$ ), показатели произведений растворимости которых соответственно равны  $p\text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 19.66, p\text{PP}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 12.72, p\text{PP}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 17.19$ ;  $K_{\text{W}}$  – ионное произведение воды [32].

Результаты расчетов областей образования сульфидов и гидроксидов меди, марганца и никеля в виде графических зависимостей в координатах «показатель начальной концентрации соли металла  $pC_{\text{H}}$  – pH раствора – концентрация тиомочевин  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]$ » приведены на рис. 2.



**Рис. 1.** Диаграммы ионных равновесий в системах (а) « $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ »:  $\text{CuOH}^+(1), \text{Cu}(\text{OH})_2(2), \text{Cu}(\text{OH})_3^-(3), \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}(4), \text{CuCH}_3\text{COO}^+(5), \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(6)$ ; (б) « $\text{MnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ »:  $\text{Mn}^{2+}(1), \text{MnOH}^+(2), \text{MnCH}_3\text{COO}^+(3)$ ; (в) « $\text{NiSO}_4 - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ »:  $\text{Ni}^{2+}(1), \text{NiCH}_3\text{COO}^+(2), \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3), \text{NiOH}^+(4), \text{Ni}(\text{OH})_2(5), \text{Ni}(\text{OH})_3^-(6)$



**Рис. 2.** Граничные условия образования труднорастворимых фаз CuS, MnS, NiS, Cu(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> в системах «CuCl<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>COONa – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» (а), «CuCl<sub>2</sub> – MnCl<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>COONa – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» (б) и «CuCl<sub>2</sub> – NiSO<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>COONa – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» (в) в зависимости от pH среды и концентрации халькогенизатора. Расчеты проведены при [NaAc] = 2 М и T = 298 К

Концентрационные плоскости соответствуют началу образования CuS (сиреневая), MnS (красная), NiS (синяя), Cu(OH)<sub>2</sub> (оранжевая), Mn(OH)<sub>2</sub> (желтая), Ni(OH)<sub>2</sub> (зеленая).

Как видно из рис. 2, во всех трех случаях осаждение начинается с образования твердой фазы сульфида меди. Между концентрационными плоскостями, отвечающими CuS и Cu(OH)<sub>2</sub> во всем диапазоне pH, образуется твердая фаза сульфида меди, не содержащая примеси гидроксида меди (а). В области pH, ограниченной концентрационными поверхностями CuS, Cu(OH)<sub>2</sub> и Mn(OH)<sub>2</sub> (б) либо CuS, Cu(OH)<sub>2</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub> (в) существует вероятность образования лишь сульфида меди. Совместное осаждение сульфидов CuS и MnS (б) либо CuS и NiS (в) с большим содержанием примесных фаз гидроксидов этих металлов возможно в диапазоне pH: 13.5–14.0 и 8.0–14.0 соответственно. Необходимо учесть, что термодинамическая оценка проведена при стандартной температуре (298 К), поэтому можно полагать, что повышение температуры химического осаждения может повлиять на область осаждения обсуждаемых соединений. Поэтому предварительными экспериментами был определен температурный режим синтеза и исходные концентрации всех реактантов, а также было показано, что наиболее перспективной областью формирования пленок сульфида меди, легированных марганцем либо никелем, является слабощелочная область (pH = 5–6).

### 3. Экспериментальная часть

Гидрохимическое осаждение пленок CuS на подложках и порошков в объеме реактора про-

водили из реакционной смеси, содержащей 0.03 М CuCl<sub>2</sub>, 0.012 М тиомочевину N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS, а также 2.0 М NaCH<sub>3</sub>COO, обеспечивающего лигандный фон. Для получения легированных дисперсий CuS(Mn) и CuS(Ni) в реактор дополнительно вводили 0.005 М MnCl<sub>2</sub> или NiSO<sub>4</sub>. Процесс осаждения пленок осуществляли на предварительно обезжиренные подложки из матированного кварца в течение 120 минут при 353 К в термостате ТС–ТБ–10, обеспечивающем точность поддержания температуры ± 0.1°.

Для исследования морфологии и элементного состава пленок использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 4 LMS с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS) Oxford Xplore EDS – AZtecOne. Для определения размера частиц, формирующих пленки и порошки, использовали программу Measure с применением в качестве графического редактора программы Grapher и Origin.

Толщину полученных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа Линника МИИ-4М с погрешностью 10 %.

Фазовый и структурный анализ синтезированных тонких пленок и порошков проводили методом рентгеновской дифракции на двух дифрактометрах: Rigaku MiniFlex600 (Rigaku, Япония) с медным анодом CuK<sub>α</sub> (порошковые образцы) и Empyrean Series 2 (PANalytical) с кобальтовым анодом CoK<sub>α</sub> (пленки). Для получения информации о кристаллической структуре тонких пленок использован метод скользящих рентгеновских лучей под углом 5°. Описание экспериментальных рентгенограмм проводи-

ли с использованием полнопрофильного анализа Ритвельда [33], реализованного в программе FullProf Suite [34].

Спектры светопропускания пленок CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), осажденных на подложки из матированного стекла, были сняты на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Прибор обладает двулучевой оптической схемой, оснащен галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света. Съёмку проводили стандартным методом в УФ, видимом и ИК диапазонах с шагом сканирования 1 нм.

Исследование адсорбционной и фотокаталитической активности синтезированных пленок и порошков выполнено на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ. Для регистрации оптической плотности исследуемых растворов предварительно построена экспериментальная зависимость оптической плотности водных растворов от концентрации красителя метиленового синего в диапазоне концентраций от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  М.

Для оценки фотокаталитических свойств тонкую пленку размером (3.0×2.4) см<sup>2</sup> либо навеску порошка массой 0.012 г исследуемых сульфидов металлов помещали в раствор красителя метиленовый синий объемом 10 мл и концентрацией  $10^{-5}$  М и подвергали воздействию видимого света в течение 4 часов и 15 минут соответственно при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки (1 час для пленки и 5 минут для порошка) анализировали оптическую плотность растворов. В качестве источника излучения использовали лампу накаливания мощностью 60 Вт.

Известно, что pH раствора играет важную роль в фоторазрушении красителей, поскольку влияет на образование гидроксильных радикалов [35]. Поэтому в настоящей работе исследована эффективность влияния водородного показателя раствора красителя МС на соотношение вклада адсорбционной и фотокаталитической составляющих при его деколоризации в диапазоне pH от 6.0 до 9.5. Исследования проводили следующим образом. Навески порошка массой 0.012 г в течение 30 минут выдерживали в растворе щелочи с известным значением pH при постоянном перемешивании, после чего помещали в раствор МС объемом 20 мл и концентрацией  $10^{-4}$  М выдерживали 30 минут при постоянном перемешивании параллельно: в полной темноте и под действием облучения. Степень обесцвечивания красителя в экспери-

ментах, проведенных в полной темноте, считали результатом только адсорбции красителя на поверхности порошка. Степень фотокаталитического разложения молекул метиленового синего приняли равной разнице между степенью обесцвечивания красителя под воздействием облучения и степенью обесцвечивания красителя в темноте. Степень обесцвечивания красителя рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация красителя, М;  $C$  – концентрация красителя после выдержки с катализатором.

## 4. Результаты и обсуждение

### 4.1. Морфология и элементный состав

Объектами исследования являются тонкие пленки толщиной 170–200 нм с хорошей адгезией к подложке и порошки сульфида меди и CuS, легированного марганцем и никелем, т. е. CuS(Mn) и CuS(Ni), электронно-микроскопические изображения которых с гистограммами распределения частиц по размерам показаны на рис. 3 и 4. Наблюдается четкое одномодальное распределение частиц по размерам как в пленках, так и в порошках. Тонкопленочный слой CuS состоит из глобульных зерен и обладает наиболее однородной микроструктурой, легирование солями марганца и никеля сопровождается формированием серповидных зерен, причем размерный диапазон зерен находится в интервале от 40 до 200 нм, однако количество частиц нанодиапазона, формирующих пленки CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), растет от 27 к 50 и далее к 56 % соответственно.

Исследование микроструктуры порошков сульфида меди и легированных переходными металлами CuS(Mn) и CuS(Ni) показало, что они состоят из сферических зерен с содержанием ~ 30, 46 и 61 % наночастиц. При этом видно, что последние являются агломератами наночастиц меньшего размера.

Результатами элементного анализа установлено, что по химическому составу пленки и порошки практически состоят из меди (46.30–47.99 ат. %) и серы (43.80–53.35 ат. %). Полученное соотношение между содержанием металла и халькогена в исследуемых соединениях позволяет сделать вывод об образовании сульфида двухвалентной меди. Обнаруженное содержание марганца и никеля, вошедших в их состав, соответственно составило 0.13 и 0.15 ат. %.

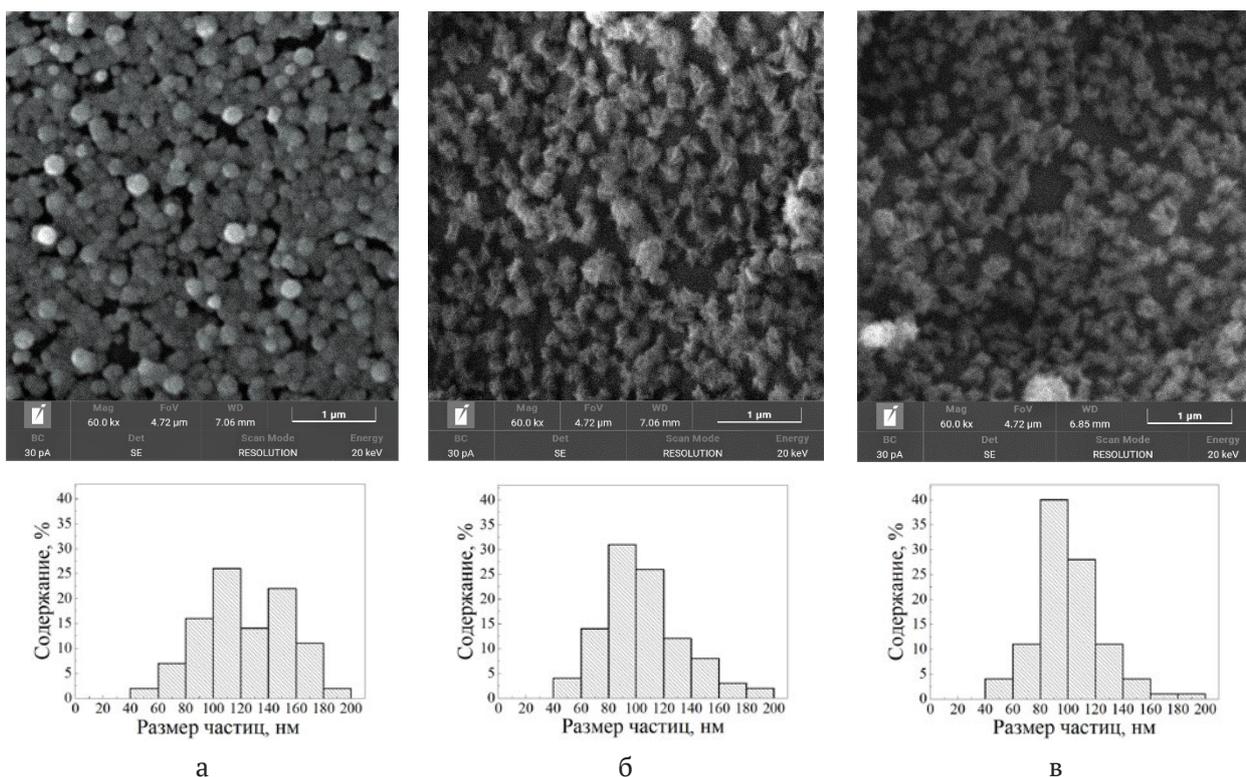


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок нелегированного сульфида меди (а), а также CuS, легированного марганцем (б) и никелем (в), совместно с гистограммами распределения частиц по размерам

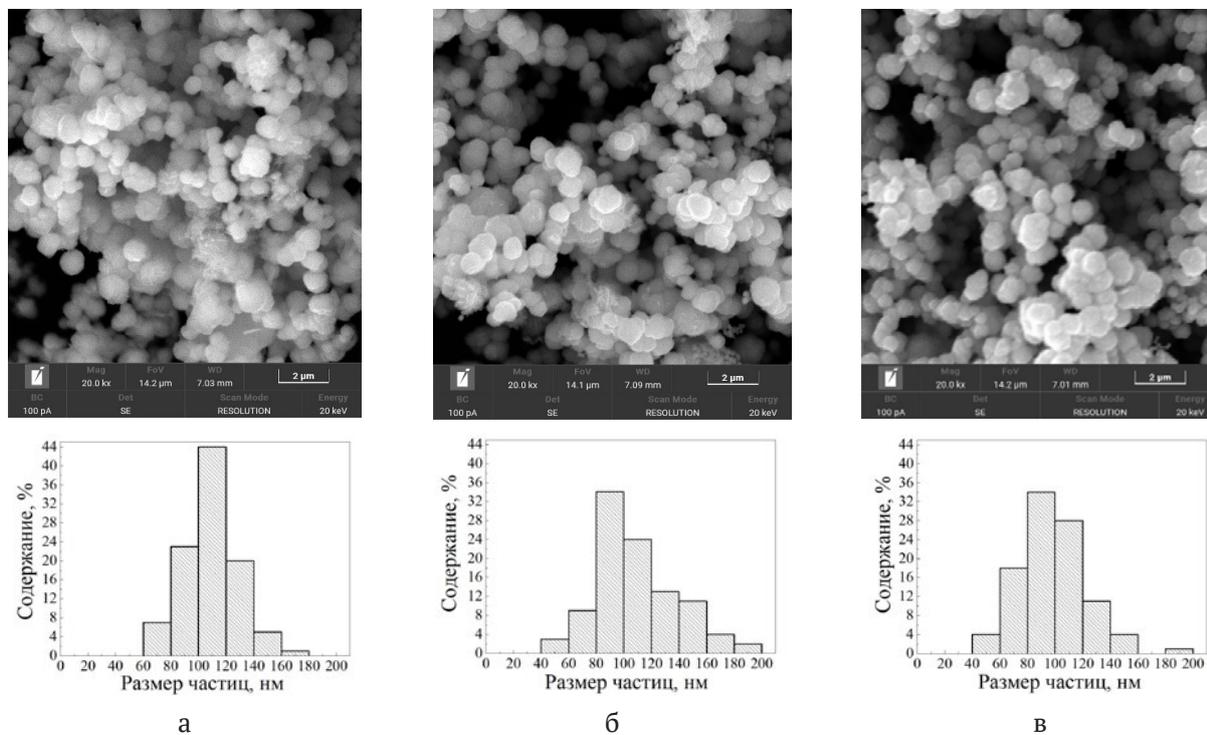
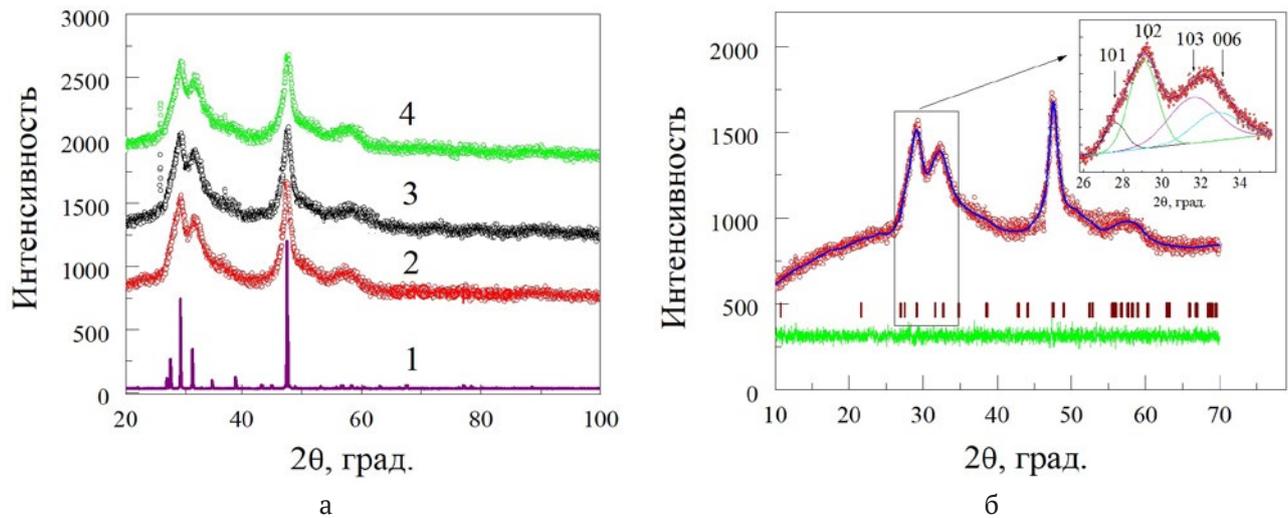


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения порошков нелегированного сульфида меди (а), а также CuS, легированного марганцем (б) и никелем (в), совместно с гистограммами распределения частиц по размерам

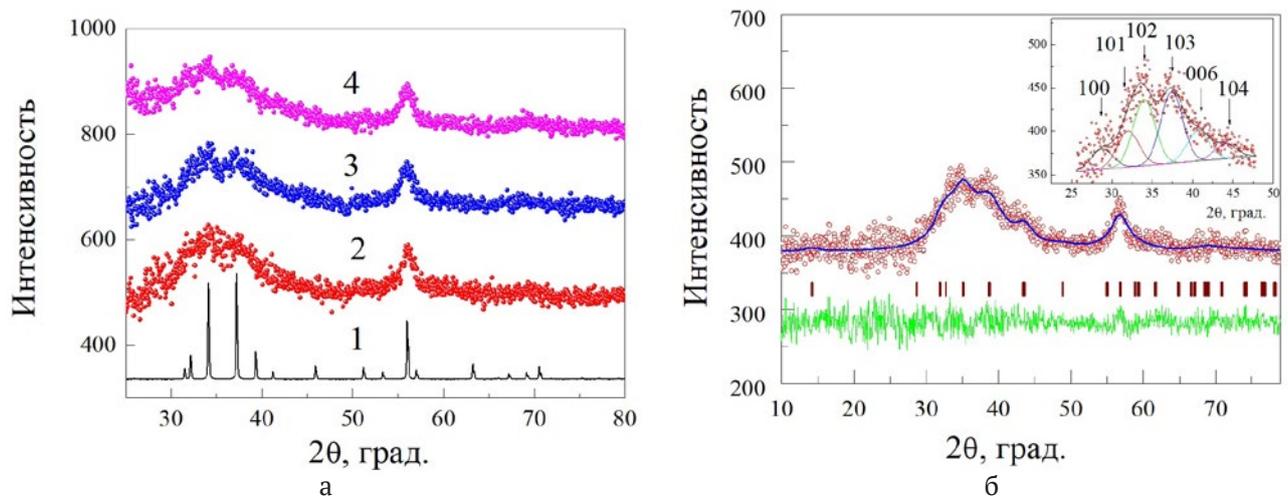
#### 4.2. Рентгеноструктурный анализ

Для получения достоверных сведений о кристаллической структуре и степени дефектности полученных пленок был проведен комплексный анализ экспериментальных рентгенограмм полнопрофильным методом Ритвелда с использованием программного комплекса FullProf. Экспериментальные рентгенограммы порошков и тонких пленок нелегированного сульфида меди CuS, а также легированного переходными металлами CuS(Mn) и CuS(Ni), имеющие мелкодисперсную природу, представлены на рис. 5а и рис. 6а.

Сравнение экспериментальных рентгенограмм порошков и тонких пленок CuS, CuS(Mn), CuS(Ni) с рентгенограммой эталонного порошкового крупнозернистого образца сульфида меди со структурой ковеллина (рис. 5а и рис. 6а), дает основание считать, что дифракционные отражения исследуемых образцов соответствуют гексагональной фазе ковеллина с пространственной группой  $P6_3/mmc$ . Их мелкозернистая природа особенно ясно отражена на вставках рис. 5б и 6б, где описан профиль фрагмента экспериментальных рентгенограмм с помощью разложения на



**Рис. 5.** Экспериментальные рентгенограммы порошков CuS (2), CuS(Mn) (3), CuS(Ni) (4) сдвинуты по оси ординат для наглядности. Расчетная рентгенограмма эталонного CuS (1) гексагональной структуры ковеллина (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) (а). Экспериментальная рентгенограмма (красные кружки), а также расчетная (синяя линия) и разностная (зеленая линия) кривые CuS. Угловые положения брэгговских рефлексов изображены штрихами (б). На вставке показано разложение профиля на отдельные пики



**Рис. 6.** Экспериментальные рентгенограммы пленок CuS (2), CuS(Mn) (3), CuS(Ni) (4) сдвинуты по оси ординат для наглядности. Расчетная рентгенограмма эталонного CuS (1) гексагональной структуры ковеллина (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) (а). Экспериментальная рентгенограмма (красные кружки), а также расчетная (синяя линия) и разностная (зеленая линия) кривые для CuS(Mn). Угловые положения брэггльских рефлексов изображены штрихами (б). На вставке показано разложение профиля на отдельные пики

отдельные широкие рефлексы фазы ковеллина, характерные для рассеяния от частиц небольшого размера. Поэтому анализ экспериментальных рентгенограмм был выполнен в модели мелкокристаллической структуры ковеллина. Для достижения хорошего согласия экспериментального профиля рентгенограмм с расчетным варьировали параметры решетки, размер частиц в предположении анизотропии их формы, а также учитывали небольшую текстуру в синтезированных соединениях. Это связано с тем, что при приготовлении порошковых образцов с кристаллической решеткой ковеллина для выделенной оси (в нашем случае ось “с” в 4 раза больше, чем “а” и “b”) возможно возникновение текстуры, а также отклонение формы частиц от изотропной. Подобный алгоритм расчета с учетом анизотропии размера зерен был применен и для анализа профиля экспериментальных рентгенограмм обсуждаемых пленок CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), сформированных из мелкодисперсных частиц. В качестве примера на рис. 5б приведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы порошка CuS, а на рис. 6б тонкой пленки CuS(Mn) и их теоретические профили, рассчитанного по известной модели гексагональной структуры ковеллина (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). Эти рисунки показывают хорошее согласие эксперимента и расчета в предположении, что в объеме порошка и пленки реализуется фаза ковеллина с размером частиц порядка нескольких нанометров. Уточненные структурные параметры кристаллической решетки обсуждаемых дисперсий, приведенные в табл. 1, согласуются с JCPDS 06-0464.

Как видно из табл. 1, легирование переходными металлами порошков привело к увели-

чению объема кристаллической решетки от 0.2080(4) до 0.2091(5) нм<sup>3</sup>, а пленок к его уменьшению от 0.2060(8) до 0.1897(9) нм<sup>3</sup>. Это может быть связано с тем, что в порошках, вероятно, происходит внедрение примесных ионов в кристаллическую решетку сульфида меди, а в пленках происходит частичное замещение ионов меди ионами марганца или никеля.

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах всех пленок, уширены за счет уменьшения областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Согласно проведенному анализу, усредненный размер ( $\langle D \rangle$ ) частиц порошков и пленок CuS, CuS(Mn), CuS(Ni) находится в нанодиапазоне, т. е. меньше диаметра зерен, определяемого растровой электронной микроскопией (рис. 4). Это объясняется тем, что наночастицы объединяются в более крупные агломераты. Аналогичный эффект наблюдали Pal M. et al. [36] при химическом осаждении порошков CuS.

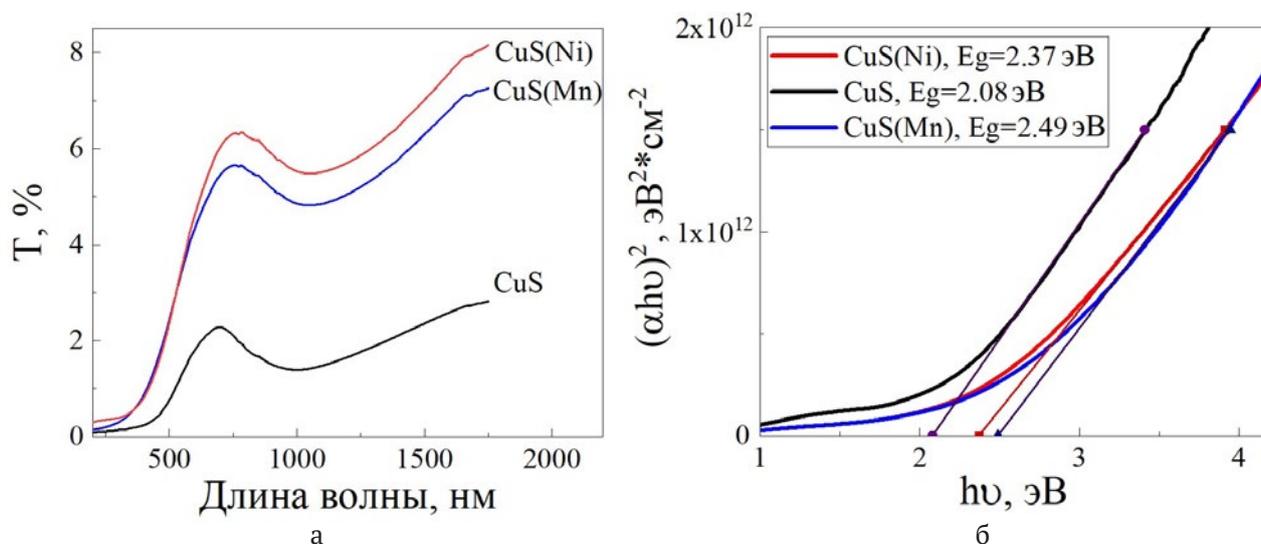
### 4.3. Оптические свойства

Оптические свойства пленок CuS и CuS(Me) были исследованы в диапазоне 200–1800 нм. Из приведенных на рис. 7а спектров светопропускания видно, что пленки поглощают значительную часть падающего излучения. Максимальное светопропускание пленки наблюдается для состава CuS(Ni) и достигает 8.2 %. В спектрах всех пленок присутствует спад в области 400–700 нм (1.77–3.1 эВ) характерный для фазы CuS.

Расчет ширины запрещенной зоны  $E_g$  был проведен для случая прямых разрешенных переходов. Для этого были построены функции  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ , представленные на рис. 7б. Наибольший интерес представляла область 1.77–

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки (a, c), объем (V), размер частиц вдоль кристаллографических направлений ( $L(h00/0k0)$ ,  $L(00l)$ ) и усредненный размер ( $\langle D \rangle$ ) порошков и пленок CuS, CuS(Mn), CuS(Ni)

Параметры	Порошки			Пленки		
	CuS	CuS(Mn)	CuS(Ni)	CuS	CuS(Mn)	CuS(Ni)
a, b, нм	0.38228(8)	0.38192(6)	0.38214(6)	0.3807(2)	0.3811(8)	0.3811(2)
c, нм	1.6438(7)	1.6480(9)	1.6532(9)	1.641(4)	1.595(9)	1.509(9)
V, нм <sup>3</sup>	0.20804(6)	0.20818(6)	0.20909(5)	0.2060(8)	0.2006(9)	0.1897(9)
$L(h00/0k0)$	2.0	2.6	2.7	2.3	2.2	2.2
$L(00l)$	5.0	5.5	5.7	3.4	4.3	4.5
$\langle D \rangle$ , нм	2.5	3.3	3.5	1.7	2.6	2.5
$L(h00/0k0)$	2.0	2.6	2.7	2.3	2.2	2.2
$L(00l)$	5.0	5.5	5.7	3.4	4.3	4.5
$\langle D \rangle$ , нм	2.5	3.3	3.5	1.7	2.6	2.5
$L(00l)/L(h00)$	2.5	2.12	2.11	–	–	–



**Рис. 7.** Спектры светопропускания пленок CuS, CuS(Ni), CuS(Mn) (а); результаты графического определения ширины запрещенной зоны пленок (б)

3.1 эВ, в которой, как ранее было отмечено, происходит явное изменение оптических характеристик. По результатам графического определения было установлено, что величина  $E_g$  для легированной пленки CuS составляет 2.08 эВ, в то время как для пленок CuS(Ni) и CuS(Mn) – 2.37 и 2.49 эВ соответственно.

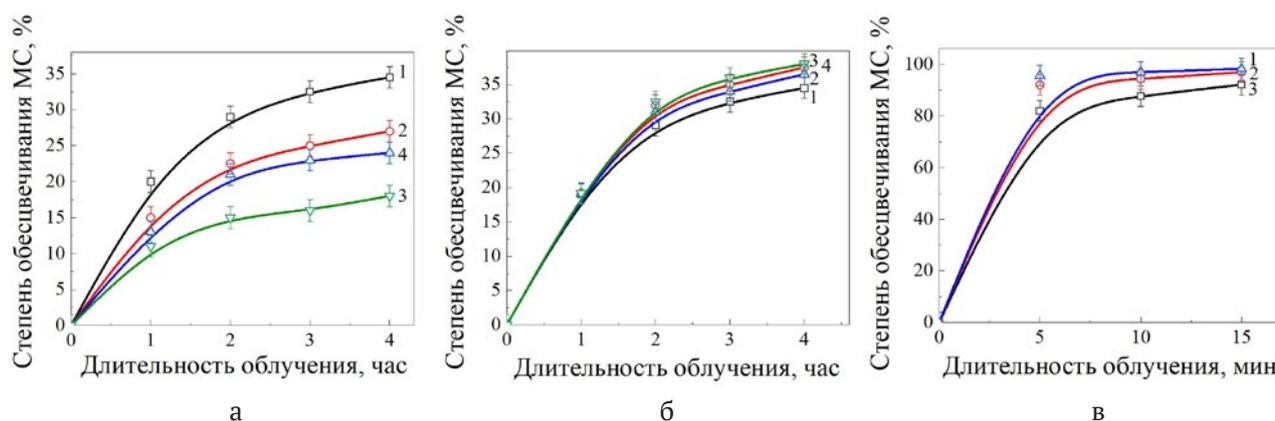
Небольшая разница между полученными значениями ширины запрещенной зоны указывает на схожесть электронной структуры образцов, что, в свою очередь, позволяет говорить о близости морфологических характеристик и отсутствии различных факторов (квантово-размерных эффектов, дефектов и т. п.), влияющих на величину  $E_g$ . Полученные данные согласуются с ранее опубликованными величинами, определенными для пленок CuS и CuS(Me) [38–40].

Таким образом, легирование сульфида меди переходными металлами привело к увеличению ширины запрещенной зоны. Это можно объяснить возможным образованием твердых растворов замещения  $Mn_xCu_{1-x}S$ , поскольку из литературных данных [41, 42] известно, что ширина запрещенной зоны сульфида марганца MnS составляет 3.1–3.8 эВ. Что касается легирования сульфида меди никелем, найденные значения ширины запрещенной зоны NiS – 0.15–1.0 эВ [37, 43] не позволяют аналогичным образом комментировать повышение  $E_g$ . Термодинамической оценкой условий образования в используемой нами реакционной смеси показана возможность образования гидроксида никеля  $Ni(OH)_2$ , непрямого полупроводника с шириной запрещенной зоны 3.95 эВ [44]. Исходя из состава реакционной

смеси, можно высказать предположение о формировании в составе пленок оксидной фазы NiO, обладающей шириной запрещенной зоны 3.2–3.5 эВ, что также могло повлиять на увеличение ширины запрещенной зоны пленок CuS(Ni) [45].

#### 4.4. Фотокаталитическая и адсорбционная активность

Как известно, при химическом осаждении в реакторе образование твердой фазы CuS, CuS(Mn), CuS(Ni), происходит не только на подложке в виде пленки, но и в объеме реакционной смеси с накоплением ее в виде осадка (порошка). В этой связи в работе было проведено сравнительное исследование адсорбции и фотокатализа на примере органического катионного красителя метиленовый синий МС. Зависимость обесцвечивания красителя МС от длительности его облучения видимым диапазоном спектра в присутствии пленок-катализаторов CuS(Mn) (а) и CuS(Ni) (б), полученных из реакционных смесей, содержащих 0 (1), 0.001 (2), 0.005 (3), 0.01 (4) М  $MnCl_2$  ( $NiSO_4$ ) соответственно, а также порошков-катализаторов CuS(Ni) (1), CuS(Mn) (2), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.005 М соли никеля (марганца), приведены на рис. 8. Кинетические кривые деколоризации красителя МС свидетельствуют о том, что степень обесцвечивания раствора красителя при облучении видимым диапазоном спектра в присутствии порошков-катализаторов CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni) достигает 90–97 % за 15 минут, в то время как для тонкопленочных катализаторов за 4 часа обесцвечивание составляет лишь 18–35 % (CuS(Mn)) и 34–38 % (CuS(Ni)).

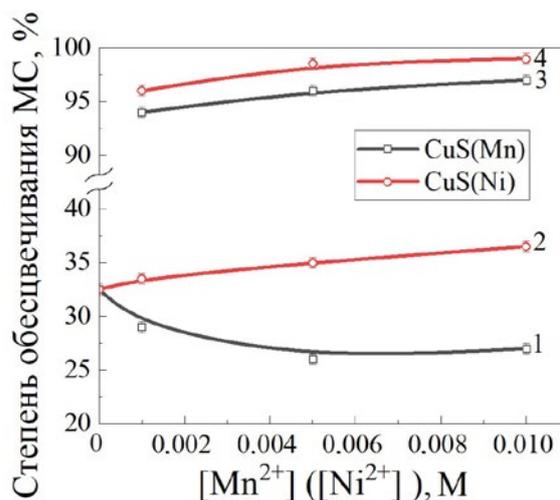


**Рис. 8.** Зависимость степени обесцвечивания МС от длительности облучения светом видимого диапазона в присутствии пленок-катализаторов CuS(Mn) (а) и CuS(Ni) (б), полученных из реакционных смесей, содержащих 0 (1), 0.001 (2), 0.005 (3), 0.01 (4) М соли  $MnCl_2$  или  $NiSO_4$  соответственно, а также порошковых-катализаторов CuS(Ni) (1), CuS(Mn) (2), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.005 М соли никеля (марганца), а также нелегированного CuS (3) (в)

Эффективность исследуемых катализаторов наглядно демонстрирует рис. 9, причем как пленки, так и порошки CuS(Ni) оказались более активными в процессе деколоризации красителя МС. По активности порошки-катализаторы располагаются в последовательности CuS → CuS(Mn) → CuS(Ni), что согласуется с их удельной площадью поверхности, увеличивающейся от 11.6 к 15.7 и 17.4 м<sup>2</sup>/г соответственно. Таким образом, удельная площадь поверхности порошков CuS(Mn) и CuS(Ni) в 1.4–1.5 раза превышает поверхность порошкообразного CuS. Известно, что порошкам характерна еще и более “рыхлая” микроструктура за счет большей доли поверхностных атомов, различия размера и формы частиц. Подтверждением присутствия пустот и пор в порошках-катализаторах служит установленное рентгеновской дифракцией отклонение формы частиц от изотропной и увеличение объема кристаллической решетки в ряду CuS (0.20804(6) нм<sup>3</sup>) → CuS(Mn) (0.20818(6) нм<sup>3</sup>) → CuS(Ni) (0.20909(5) нм<sup>3</sup>).

Результатирующее обесцвечивание раствора определяется совокупным действием процессов адсорбции красителя МС на поверхности фотокатализатора и фотокаталитическим разложением молекул красителя. Отсюда основными факторами, влияющими на эффективность обесцвечивания раствора за счет указанных выше составляющих процесса, являются удельная площадь поверхности вводимой в систему твердой фазы и ее модификация, а также степень дефектности ее кристаллической структуры.

Известно [21], что величина водородного показателя раствора влияет на поверхностный за-

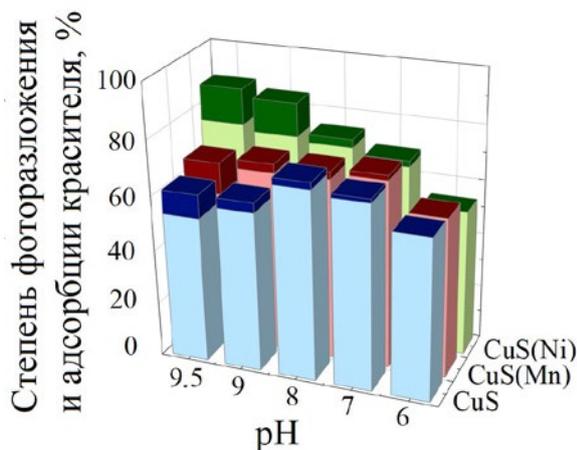


**Рис. 9.** Зависимость степени обесцвечивания красителя МС в присутствии пленок (1, 2) и порошков (3, 4) CuS(Mn) (1, 3) CuS(Ni) (2, 4) от концентрации соли марганца (никеля) в реакционной смеси

ряд частиц фотокатализатора и потенциал каталитических реакций, а значит на величину адсорбции и фотодеградации красителя. Одним из действенных приемов возможной модификации поверхности сульфида меди является повышение щелочности среды. Это связано как с увеличением вклада сил электростатического притяжения, облегчающего перенос электронов между молекулами красителя и поверхностью дисперсной фазы, адсорбировавшей  $OH^-$  ионы из раствора, так и с образованием в щелочной среде большего количества способствующих фотодеградации органических соединений активных радикалов  $\cdot OH$  и  $\cdot O_2^-$ .

Для разделения процессов адсорбции и фотокатализа в диапазоне значений pH от 6 до 9.5 в работе были проведены сравнительные опыты по использованию оптического излучения видимого диапазона и в его отсутствии. Навеску порошка массой 0.012 г в течение 30 минут выдерживали в растворе щелочи с известным значением pH при постоянном перемешивании, после чего помещали в раствор красителя с концентрацией  $10^{-4}$  М. Обесцвечивание красителя в экспериментах, проведенных в полной темноте, можно считать результатом только адсорбции красителя на поверхности порошка. За степень фотокаталитического разложения молекул красителя принимали разность между степенью обесцвечивания красителя под воздействием облучения и степенью обесцвечивания красителя в темноте. Полученные результаты в виде зависимостей адсорбционной способности и фотокаталитической активности порошков-фотокатализаторов CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni) от pH раствора красителя МС приведены на рис. 10. В кислой среде деколоризация красителя происходит практически за счет его адсорбции на поверхности порошка. С повышением pH степень фотокаталитического разложения красителя МС в присутствии порошков-фотокатализаторов CuS(Mn) и CuS(Ni) увеличивается.

Максимальную фотокаталитическую активность продемонстрировал сульфид меди, легированный никелем, для которого при pH = 9.5 степень фоторазложения МС составила 12.9 %. Его степень фотокаталитической активности оказалась в 1.2 раза выше чем у CuS(Mn) и



**Рис. 10.** Зависимость адсорбционной способности (нижняя часть) и фотокаталитической активности (верхняя часть) порошков-фотокатализаторов CuS(Mn) и CuS(Ni) от pH раствора красителя МС

в 1.5 раза больше, чем у CuS. Результаты экспериментов демонстрируют увеличение как сорбционной, так и фотокаталитической активности в ряду «CuS → CuS(Mn) → CuS(Ni)».

Отметим, что приведенные выше результаты представляют несомненный интерес как со стороны использования дисперсий для фотокатализа оптического излучения видимого диапазона спектра относительно низкой интенсивности, так и достаточно активной кинетики процесса фоторазложения МС, учитывая небольшое (5–15 мин) время контакта раствора с введенным катализатором.

## 5. Заключение

Химическим осаждением при фиксированных концентрациях хлорида меди, ацетата натрия и тиомочевины при варьировании от 0.001 до 0.01 М содержания солей марганца или никеля получены порошки и тонкие пленки сульфида меди CuS и его модификаций CuS(Mn), CuS(Ni) толщиной 180–200 нм. Введение в реакционную смесь при химическом осаждении до 0.005 М солей марганца и никеля сопровождается несущественными изменениями формы и размеров зерен образующегося сульфида меди. Легирование приводит к уменьшению примерно на 20 % средних размеров частиц в сравнении с нелегированным сульфидом меди. Рентгеноструктурным анализом установлено образование как в пленках, так и в порошках мелкодисперсной твердой фазы на основе гексагональной структуры ковеллина CuS (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ). Исследованы спектры светопропускания пленок CuS и CuS(Mn, Ni) в диапазоне длин волн от 200 до 1800 нм. Показано, что при легировании приведенными переходными металлами увеличивается ширина запрещенной зоны от 2.08 эВ (CuS) до 2.49 эВ (CuS(Mn)) и 2.37 эВ (CuS(Ni)).

Результаты проведенных сравнительных исследований адсорбционных и фотокаталитических характеристик синтезированных дисперсий на примере красителя метиленового синего свидетельствуют о более высокой степени деколоризации растворов за значительно меньший промежуток времени при облучении видимым диапазоном спектра в присутствии порошков-катализаторов. При этом установлено увеличение как сорбционной, так и фотокаталитической активности в ряду «CuS → CuS(Mn) → CuS(Ni)». Максимальную фотокаталитическую активность продемонстрировал сульфид меди, легированный никелем, для которого степень разложения

красителя при pH = 9.5 составила за первые 15 минут контакта 12.9 %.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Lin Q. D., Zhao L. H., Xing B. Synthesis and characterization of cubic mesoporous bridged for removing organic pollutants from water. *Chemosphere*. 2014;103: 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.062>
2. Лысанова М. А., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф. Применение оксидов и сульфидов металлов в качестве фотокатализаторов. *Бутлеровские сообщения*. 2023;73(1): 1–19. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-73-1-1>
3. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238(5358): 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
4. Shu Q. W., Lan J., Gao M. X., Wang J., Huang C. Z. Controlled synthesis of CuS caved superstructures and their application to the catalysis of organic dye degradation in the absence of light. *CrystEngComm*. 2015;17(6): 1374–1380. <https://doi.org/10.1039/c4ce02120g>
5. Sreelekha N., Subramanyam K., Amarantha R. D. Structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of Co doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;378: 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.003>
6. Chen J., Liu W., Gao W. Tuning photocatalytic activity of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> broadband spectrum photocatalyst based on morphology. *Applied Surface Science*. 2016;368: 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.008>
7. Tanveer M., Cao C., Aslam I., ... Mahmood A. Facile synthesis of CuS nanostructures: structural, optical and photocatalytic properties. *Science of Advanced Materials*. 2014;6(12): 2694–2701. <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1988>
8. Bagul S. V., Chavhan S. D., Sharma R. Growth and characterization of CuxS (x = 1.0, 1.76, and 2.0) thin films grown by solution growth technique (SGT). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007;68(9): 1623–1629. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.03.053>
9. Tanveer M., Cao C., Aslam I., ... Mahmood A. Synthesis of CuS flowers exhibiting versatile photo-catalyst response. *New Journal of Chemistry*. 2015;39(2): 1459–1468. <https://doi.org/10.1039/c4nj01834f>
10. Chaki S. H., Deshpande M. P., Tailor J. P. Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques. *Thin Solid Films*. 2014;550: 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.037>
11. Meng X., Tian G., Chen Y., ... Fu H. Hierarchical CuS hollow nanospheres and their structure-enhanced visible light photocatalytic properties. *CrystEngComm*. 2013;15(25): 5144. <https://doi.org/10.1039/C3CE40195B>
12. Shu Q. W., Lan J., Gao M. X., Wang J., Huang C. Z. Controlled synthesis of CuS caved superstructures and their application to the catalysis of organic dye degradation in the absence of light. *CrystEngComm*. 2015;17(6): 1374–1380. <https://doi.org/10.1039/C4CE02120G>
13. Dutta A., Dolui S. K. Preparation of colloidal dispersion of CuS nanoparticles stabilized by SDS. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;112(2): 448–452. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.072>
14. Feng C., Zhang L., Wang Z. Synthesis of copper sulfide nanowire bundles in a mixed solvent as a cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014;269: 550–555. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.006>
15. Kalyanikutty K. P., Nikhila M., Maitra U., Rao C. N. R. Hydrogel-assisted synthesis of nanotubes and nanorods of CdS, ZnS and CuS, showing some evidence for oriented attachment. *Chemical Physics Letters*. 2006;432(1-3): 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.032>
16. Tan C., Lu R., Xue P., Bao C., Zhao Y. Synthesis of CuS nanoribbons templated by hydrogel. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;112(2): 500–503. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.06.015>
17. Liu Y., Qin D., Wang L., Cao Y. A facile solution route to CuS hexagonal nanoplatelets. *Materials Chemistry and Physics*. 2007;102(2-3): 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.12.004>
18. Savariraj A. D., Viswanathan K. K., Prabakar K. CuS nano flakes and nano platelets as counter electrode for quantum dots sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2014;149: 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.141>
19. Yang Y. J., Zi J., Li W. Enzyme-free sensing of hydrogen peroxide and glucose at a CuS nanoflowers modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*. 2014;115: 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.168>
20. Li F., Wu J., Qin Q., Li Z., Huang X. Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS

- nanomaterials with hierarchical structures. *Powder Technology*. 2010;198(2): 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.11.018>
21. Ковалева Д. С., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Косарев А. В. Влияние водородного показателя на фоторазложение метиленового синего под действием солнечного света при участии модифицированных полититанатов калия. *Фундаментальные исследования*. 2015;7(2): 1401–1406. Режим доступа: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=37162>
22. Carp O., Huisman C. L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004;32(1-2): 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
23. Sreelekha N., Subramanyam K., Amaranatha Reddy D. Structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of Co doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;378: 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.003>
24. Sreelekha N., Subramanyam K., Amaranatha Reddy D.,... Vijayalakshmi R. P. Efficient photocatalytic degradation of rhodamine-B by Fe doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles under the simulated sunlight irradiation. *Solid State Sciences*. 2016;62: 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.11.001>
25. Subramanyam K., Sreelekha N., Amaranatha Reddy D., Murali G., Rahul Varma K., Vijayalakshmi R. P. Chemical synthesis, structural, optical, magnetic characteristics and enhanced visible light active photocatalysis of Ni doped CuS nanoparticles. *Solid State Sciences*. 2017;65: 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.008>
26. Lewis A. E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*. 2010;104(2): 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
27. Shu Q. W., Lan J., Gao M. X., Wang J., Huang C. Z. Controlled synthesis of CuS caved superstructures and their application to the catalysis of organic dye degradation in the absence of light. *CrystEngComm*. 2015;17(6): 1374–1380. <https://doi.org/10.1039/c4ce02120g>
28. Raghavendra K. V. G., Rao K. M., Kumar N. T. U. Hydrothermal synthesis of CuS/CoS nano composite as an efficient electrode for the supercapattery applications. *Journal of Energy Storage*. 2021;40: 102749. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102749>
29. Wang W., Ao L. Synthesis and characterization of crystalline CuS nanorods prepared via a room temperature one-step, solid-state route. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;109(1): 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.10.035>
30. Zhao Y., Pan H., Lou Y., Qiu X., Zhu J., Burda C. Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides. *Journal American Chemical Society*. 2009;131(12): 4253–4261. <https://doi.org/10.1021/ja805655b>
31. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН; 2006. 217 с.
32. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия. 1971. 456 с.
33. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2(2): 65e71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
34. Rodrigues-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*. 1993;192: 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
35. Odo J., Matsumoto K., Shinmoto E., Hatae Y., Shiozaki A. Spectrofluorometric determination of hydrogen peroxide based on oxidative catalytic reactions of p-hydroxyphenyl derivatives with metal complexes of thiacalix[4]arenetetrasulfonate on a modified anion-exchanger. *Analytical Sciences*. 2004;20(4): 707–710. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.707>
36. Pal M., Mathews N. R., Sanchez-Mora E., Pal U., Paraguay-Delgado F., Mathew X. Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research*. 2015;17(7): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3103-5>
37. Okamura H., Naitoh J., Nanba N., Matoba M., Nishioka M., Anzai S. Optical study of the metal-nonmetal transition in NiS. *Solid State Communications*. 1998;112(2): 91–95. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(99\)00277-x](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00277-x)
38. Subramanyam K., Sreelekha N., Reddy D. A.,... Vijayalakshmi R. P. Influence of Mn doping on structural, photoluminescence and magnetic characteristics of covellite-phase CuS nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2017;31(4): 1161–1165. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4296-x>
39. Subramanyam K., Sreelekha N., Amaranatha Reddy D., Murali G., Rahul Varma K., Vijayalakshmi R. P. Chemical synthesis, structural, optical, magnetic characteristics and enhanced visible light active photocatalysis of Ni doped CuS nanoparticles. *Solid State Sciences*. 2017;65: 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.008>
40. Sharma L. K., Kar M., Choubey R. K., Mukherjee S. Low field magnetic interactions in the transition metals doped CuS quantum dots. *Chemical Physics Letters*. 2021;780: 138902. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138902>

41. Hosseini-Hajivar M. M., Jamali-Sheini F., Yousefi R. Microwave-assisted solvothermal synthesis and physical properties of Zn-doped MnS nanoparticles. *Solid State Sciences*. 2019;93: 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.10.010>

42. Gümüş C., Ulutaş C., Esen R., Özkendir O. M., Ufuktepe Y. Preparation and characterization of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 2005;492(1–2): 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.016>

43. Zhang P., Wu L. J., Pan W. G., Bai S. C., Guo R. T. Efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over NiS-PCN Z-scheme composites via dual charge transfer pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;289: 120040. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120040>

44. Tang Z. K., Liu W. W., Zhang D. Y., Lau W. M., Liu L. M. Tunable band gap and magnetism of the two-dimensional nickel hydroxide. *RSC Advances*. 2015;5(94): 77154–77158. <https://doi.org/10.1039/c5ra10380k>

45. Ukoba K. O., Eloka-Eboka A. C., Inambao F. L. Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;82: 2900–2915. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.041>

### Информация об авторах

*Маскаева Лариса Николаевна*, профессор, д. х. н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; профессор кафедры химии и процессов горения, Уральский институт ГПС МЧС России (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1065-832X>  
l.n.maskaeva@urfu.ru

*Лысанова Мария Александровна*, инженер кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-5702-8706>  
maria.lysanova@bk.ru

*Липина Ольга Андреевна*, с. н. с., Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3685-5337>  
LipinaOlgaA@yandex.ru

*Воронин Владимир Иванович*, с. н. с., Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3901-9812>  
voronin@imp.uran.ru

*Кравцов Евгений Алексеевич*, заведующий лабораторией нейтронно-синхротронных исследований наноструктур, Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5663-5692>  
kravtsov@imp.uran.ru

*Поздин Андрей Владимирович*, ассистент кафедры физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6465-2476>  
andrei.pozdin@urfu.ru

*Марков Вячеслав Филиппович*, д. х. н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; г. н. с. кафедры химии и процессов горения, Уральский институт ГПС МЧС России. (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0758-2958>  
v.f.markov@urfu.ru

*Поступила в редакцию 02.11.2023; одобрена после рецензирования 14.11.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.*