

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА CaS : Mn; Pb ИЗ ФОСФОГИПСА

Д.В. Яхонова, Г.Н. Земченко, В.А. Баранова, О.А. Меденников, М.А. Егорова, Н.П. Шабельская

Дарья Владимировна Яхонова (ORCID 0009-0009-9233-0042), Галина Николаевна Земченко (ORCID 0000-0001-8582-4452), Вера Андреевна Баранова (ORCID 0009-0005-6935-4418), Олег Александрович Меденников (ORCID 0000-0002-4269-8684), Марина Александровна Егорова (ORCID 0000-0003-2939-5141), Нина Петровна Шабельская (ORCID 0000-0001-8266-2128)*

Кафедра экологии и промышленной безопасности, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428

E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru*

Проведено изучение возможности получения люминесцентных материалов в процессе термического восстановления фосфогипса. Синтезированы материалы, основной фазой которых является сульфид кальция. Получены легированные катионами марганца (II) и свинца (II) материалы, обладающие светимостью при воздействии ультрафиолетового излучения. Синтезированные материалы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии. Проведено изучение зависимости интенсивности светимости от количества введенной легирующей добавки, установлено оптимальное соотношение катионов легирования для получения образцов с наибольшей интенсивностью свечения. Впервые показана возможность получения ультрафиолетовых пигментов оранжевого и красного свечения из фосфогипса. Показано, что в процессе термической обработки фосфогипса в присутствии восстановителя образуется матрица сульфида кальция с сохранением формы кристаллов предшественника. Спектр люминесценции легированных сульфидных люминофоров представлен тремя полосами различной интенсивности – 502-505 нм; 580-611 нм; 672-696 нм; с увеличением содержания Mn^{2+} пики испускания смещаются в красную область. Наибольшей светимостью обладает образец, содержащий 0,1 ммоль Mn^{2+} на 0,1 моль CaS. В образцах CaS : Pb спектры излучения также представлены тремя пиками – 505-509 нм; 571-581 нм; 666-672 нм; с увеличением содержания Pb^{2+} наблюдается рост интенсивности пика в красной области. Наибольшей светимостью обладает образец, содержащий 0,12 ммоль Pb^{2+} на 0,1 моль CaS. Для люминофоров состава CaS : Mn установлено скачкообразное увеличение интенсивности свечения в красной области при облучении ультрафиолетовым коротковолновым излучением. Полученные результаты открывают широкие возможности использования многотоннажного отхода химической промышленности – фосфогипса – для получения инновационных продуктов.

Ключевые слова: фосфогипс, переработка фосфогипса, сульфидные люминофоры, легирование марганцем, легирование свинцом

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LUMINESCENT MATERIALS OF CaS : Mn; Pb COMPOSITION FROM PHOSPHOGYPSUM

D.V. Yakhonova, G.N. Zemchenko, V.A. Baranova, O.A. Medennikov, M.A. Egorova, N.P. Shabelskaya

Darya V. Yakhonova (ORCID 0009-0009-9233-0042), Galina N. Zemchenko (ORCID 0000-0001-8582-4452), Vera A. Baranova (ORCID 0009-0005-6935-4418), Oleg A. Medennikov (ORCID 0000-0002-4269-8684), Marina A. Egorova (ORCID 0000-0003-2939-5141), Nina P. Shabelskaya (ORCID 0000-0001-8266-2128) *

Department of Ecology and Industrial Safety, Platov South-Russian State Polytechnic University, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, 346428, Russia

E-mail: nina_shabelskaya@mail.ru*

The possibility of obtaining luminescent materials in the process of thermal reduction of phosphogypsum has been studied. Materials have been synthesized, the main phase of which is calcium sulfide. Materials doped with manganese (II) and lead (II) cations with luminosity under the influence of ultraviolet radiation have been obtained. The synthesized materials are characterized by X-ray diffraction and electron microscopy methods. The dependence of the luminosity intensity on the amount of the introduced alloying additive has been studied, and the optimal ratio of alloying cations has been established for obtaining samples with the highest luminescence intensity. The possibility of obtaining ultraviolet pigments of orange and red glow from phosphogypsum has been shown for the first time. It is shown that during the heat treatment of phosphogypsum in the presence of a reducing agent, a calcium sulfide matrix is formed while preserving the shape of the precursor crystals. The luminescence spectrum of doped sulfide phosphors is represented by three bands of varying intensity: 502-505 nm; 580-611 nm; 672-696 nm; with an increase in the Mn^{2+} content, the emission peaks shift to the red region. The sample containing 0.1 mmol Mn^{2+} per 0.1 mol CaS has the highest luminosity. In the CaS : Pb samples, the emission spectra are also represented by three peaks: 505-509 nm; 571-581 nm; 666-672 nm; As the Pb^{2+} content increases, the intensity of the peak in the red region increases. The sample containing 0.12 mmol Pb^{2+} per 0.1 mol CaS has the highest luminosity. For phosphors of the CaS : Mn composition, an abrupt increase in the intensity of luminescence in the red region was found when irradiated with ultraviolet short-wave radiation. The results obtained open up wide possibilities for using high-tonnage waste from the chemical industry, phosphogypsum, to produce innovative products.

Keywords: phosphogypsum, phosphogypsum processing, sulfide phosphors, manganese doping, lead doping

Для цитирования:

Яхонова Д.В., Земченко Г.Н., Баранова В.А., Меденников О.А., Егорова М.А., Шабельская Н.П. Синтез и свойства люминесцентных материалов состава CaS : Mn; Pb из фосфогипса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 9. С. 98–105. DOI: 10.6060/ivkkt.20266909.6978.

For citation:

Yakhonova D.V., Zemchenko G.N., Baranova V.A., Medennikov O.A., Egorova M.A., Shabelskaya N.P. Synthesis and properties of luminescent materials of CaS : Mn; Pb composition from phosphogypsum. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 9. P. 98–105. DOI: 10.6060/ivkkt.20266909.6978.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, связанные с переработкой производственных отходов, являются актуальным направлением исследований [1-3]. Среди различных накопленных вторичных ресурсов фосфогипс отличается особенно большими запасами. Фосфогипс является отходом производства фосфорной кислоты из апатитового сырья [4]. Его огромные отвалы могут приводить к загрязнению окружающей среды. Поэтому во всем мире предпринимают многочисленные попытки вовлечения фосфогипса в повторную переработку. Используют его, например, в производстве вяжущих материалов [5, 6], в дорожном строительстве [7], в производстве материалов для аккумулялирования тепла [8], получения удобрений [9].

Ультрафиолетовые пигменты и лакокрасочные материалы на их основе обладают устойчивым спросом для применения в качестве маркеров от фальсификации продукции [10], источников дневного света [11]. Возбуждение свечения ультрафиоле-

товых пигментов может осуществляться под действием длинноволнового (UVA, 400-320 нм), средневолнового (UVB, 320-280 нм), коротковолнового (UVC, 280-180 нм) излучения. Многолетние исследования [12-14] показывают выраженное бактерицидное действие коротковолнового ультрафиолетового излучения. Именно это свойство легло в основу облучателей для обеззараживания помещений, в том числе в период распространения COVID. Однако излучение с длиной волны в коротковолновой области приводит к процессам старения кожи [10, 12] и вредно для здоровья человека. В этой связи актуальным является поиск дешевых датчиков, способных сигнализировать о присутствии подобных вредных излучений.

Сульфид кальция часто используют в качестве матрицы люминофоров [15, 16]. В качестве легирующих катионов используют лантаноиды [11, 17-19], *d*-элементы [11, 20]. Изменение вида легирующего катиона приводит к изменению окраски люминесценции, например, получены люминофоры

желтого, оранжевого свечения состава ZnS: Mn^{2+} [21-23]; синего, зеленого ZnS: Cu^{2+} [21], оранжевого, синего ZnS: Ni^{2+} [11], сине-зеленого ZnS: Cu, Al , ZnS: Cu, Cl [23, 24], оранжевого, красного ZnS: Eu^{3+} [25, 26], темно-красного ZnS: Eu^{2+} [25], зеленого ZnS: Tb^{3+} [11], красного ZnS: Sm [25], синего ZnS: Ce^{3+} [21, 27]. Замена катиона в матрице хозяина также сопровождается изменением окраски свечения, например CaS: Ce зеленый, SrS: Ce синий [16].

Синтез люминесцентных материалов чаще всего проводят по методу твердофазной реакции при достаточно высоких температурах (1000-1250 °C) [17, 21, 25, 27], также применяют методы химического соосаждения [11, 21, 27], золь-гель метод [25, 26].

Ранее [28] была показана возможность синтеза сульфидсодержащих люминофоров из фосфогипса.

Основной целью данной работы было изучение возможности переработки фосфогипса с получением люминесцентных материалов с различной окраской свечения (оранжевой, красной) на основе матрицы сульфида кальция. Отличительной особенностью работы является рассмотрение возможности синтеза люминесцентных материалов из отхода химической промышленности без дополнительной очистки. Таким образом можно получать продукты с высокой добавочной стоимостью, синтезированные простым методом из доступного сырья.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сульфида кальция был использован фосфогипс для сельского хозяйства с содержанием двуводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99 % (масс.). Для введения катионов легирующей добавки приготавливали раствор солей марганца или свинца с содержанием катионов 5 г/л. Для приготовления растворов солей использовали $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ квалификации «химически чистый» и деионизированную воду. В качестве восстановителя использовали картофельный крахмал, содержание основного компонента 99,5 % (масс.).

В фосфогипс массой 17,2 г добавляли раствор соли марганца (II) (или свинца (II)), высушивали до постоянной массы при температуре 101 °C (около 2 ч). В образцы добавляли 7 г крахмала, тщательно перетирали в ступке до образования однородной смеси. Образцы помещали в алундовые тигли по схеме «тигель в тигель», засыпали углем, накрывали крышками.

После этого помещали в рабочее пространство муфельной печи, где происходила их термообработка. Нагрев проводили со скоростью 13 °C/мин,

выдержка при максимальной температуре термообработки – 1000 °C – в течение 60 мин.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали монохроматизированное $\text{Cu-K}\alpha$ излучение) методом сканирования по точкам (шаг 0,01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 5° до 90°.

Исследования морфологии проводили на растровом микроскопе Quattro S SEM (Thermo Fisher Scientific). Съемку изображений осуществляли с применением детектора вторичных электронов Эверхарта-Торнли (ETD), низковакуумного детектора вторичных электронов (LVD) и концентрического полупроводникового детектора обратно отраженных электронов (CBS). Исследования проводили в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров до 100 Па.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведены на модернизированном рентгеноэлектронном спектрометре SPECS, оснащенный шлюзовым устройством и камерой предподготовки с использованием немонахроматизированного рентгеновского излучения магниевого анода ($h\nu = 1253,6$ эВ).

Спектры возбуждения и люминесценции фиксировали с помощью прибора Спектрофлуориметр CM 22033 (Беларусь) в диапазоне длин волн возбуждения 190-380 нм, испускания 400-750 нм.

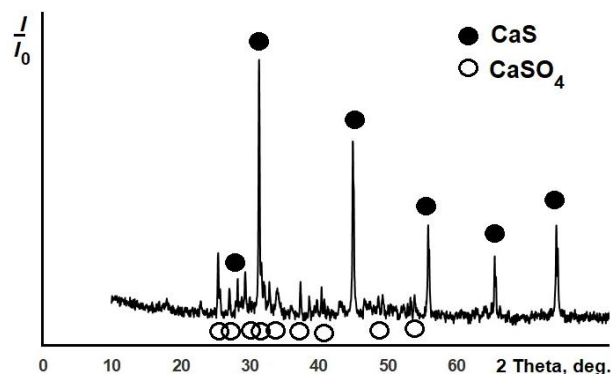


Рис. 1. Рентгенограмма образцов восстановленного фосфогипса

Fig. 1. X-ray patterns of samples of reduced phosphogypsum

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена рентгенограмма синтезированных образцов. В качестве примера представлен образец CaS: Mn (0,1 ммоль Mn^{2+} на 0,1 моль CaS). В образце идентифицированы линии, соответствующие сульфиду кальция (PDF Number 030-65-0894), порядка 90 % (масс.), и сульфату кальция (PDF Number 010-70-0909), около 10 %

(масс.). Соединения, включающие катионы легирования, с помощью данного метода анализа не идентифицируются.

На рис. 2 приведены микрофотографии образца состава CaS:Mn при различной степени увеличения. Как известно, фосфогипс представляет собой пластинчатые кристаллы, характерные для двуводного сульфата кальция.

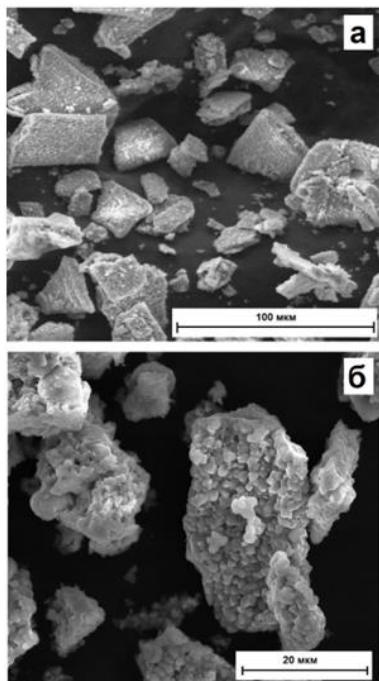


Рис. 2. СЭМ изображения синтезированных материалов CaS:Mn с различным увеличением: а – $\times 650$; б – $\times 2500$
Fig. 2. SEM images of synthesized materials CaS:Mn with different magnification: а – $\times 650$; б – $\times 2500$

На рис. 2а видно, что полученные материалы в целом сохраняют форму предшественника (видны фрагменты кристаллов пластинчатой формы). При увеличении видно, что морфология кристаллов меняется: они, в целом сохраняя форму пластин, состоят из агрегатов кристаллов кубической формы, характерной для сульфида кальция. Эти результаты подтверждают данные рентгенофазового анализа о формировании сульфида кальция из сульфата.

Для образцов были проведены исследования элементного состава методом РФЭС. По полученным данным были рассчитаны концентрации обнаруженных элементов в поверхностных слоях образцов (табл. 1).

Энергетическое положение спектров катионов марганца и свинца, согласно данным РФЭС, показывает на их связь в сульфиде серы.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения (E_x) и испускания (E_m) люминесцентных материа-

лов состава CaS : Mn. Наиболее интенсивная полоса излучения (0,3 отн. ед., 505 нм) фиксируется при длине волны возбуждающего излучения 346 нм. В более красной области спектра регистрируются еще две полосы испускания с меньшей интенсивностью (580 и 672 нм).

Таблица 1

Концентрации элементов в поверхностных слоях образцов по данным РФЭС (ат. %)

Table 1. Concentrations of elements in the surface layers of samples according to X-ray photoelectron spectroscopy data (at. %)

Образец	C	O	Ca	S	Mn	Pb
CaS:Mn	24,3	35,4	23,6	16,6	0,1	-
CaS:Pb	21,2	39,4	23,0	16,1	-	0,28

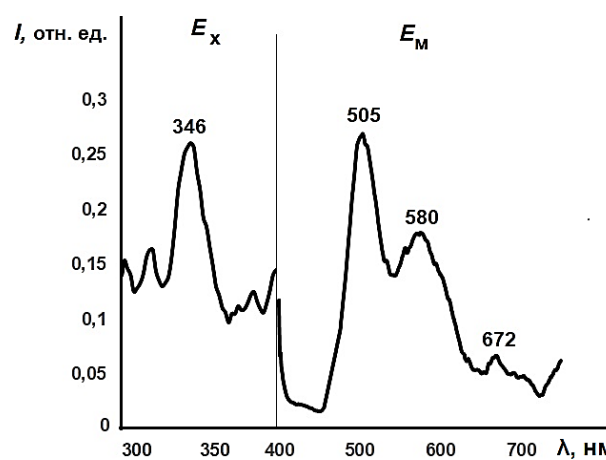


Рис. 3. Спектры возбуждения (E_x) и испускания (E_m) образцов CaS : Mn

Fig. 3. Excitation (E_x) and emission (E_m) spectra of CaS : Mn samples

В табл. 2 приведены данные о зависимости положения и интенсивности излучения в образцах CaS : Mn от количества катионов марганца (II). Спектры излучения представлены тремя широкими пиками (табл. 2) – около 502-505 нм; 580-611 нм; 672-696 нм.

Таблица 2

Значения положения и интенсивностей пиков люминесценции в образцах CaS:Mn
Table 2. Values of the position and intensity of luminescence peaks in samples CaS:Mn

Mn ²⁺ , ммоль	Положение, нм / светимость, отн. ед.		
	1 пик	2 пик	3 пик
0,1	505 / 0,27	580 / 0,18	672 / 0,06
0,3	508 / 0,08	581 / 0,06	689 / 0,04
0,6	502 / 0,05	597 / 0,06	689 / 0,04
0,9	504 / 0,04	597 / 0,06	691 / 0,05
1,2	506 / 0,03	608 / 0,05	694 / 0,07
1,5	503 / 0,02	611 / 0,05	696 / 0,07

При анализе полученных результатов следует отметить ряд особенностей. С увеличением содержания Mn^{2+} наблюдается понижение интенсивности пиков 1 и 2 с некоторым смещением второго пика в красную область; напротив, пик 3 (за исключением образца с содержанием 0,1 ммоль Mn^{2+}) увеличивает интенсивность и, как и пик 2, смещается в красную область.

Наибольшей светимостью (0,3 отн. ед.) в изученных условиях обладал образец, содержащий 0,1 ммоль Mn^{2+} на 0,1 моль CaS.

Также было проведено изучение влияния количества введенных катионов свинца(II) на светимость образцов.

На рис. 4 приведены спектры возбуждения (E_x) и испускания (E_m) люминесцентных материалов состава CaS : Pb. Наиболее интенсивная полоса излучения (2,2 отн. ед., 507 нм) фиксируется при длине волны возбуждающего излучения 350 нм. Также регистрируются еще две полосы испускания с меньшей интенсивностью (581 и 672 нм).

Спектры излучения в образцах CaS : Pb представлены тремя пиками (табл. 3) – около 505-509 нм; 571-581 нм; 666-672 нм.

С увеличением содержания Pb^{2+} наблюдается рост интенсивности пика 3 по сравнению с образцами, содержащими марганец, более интенсивная светимость, узкие по форме пики с незначительным разбросом в их положении.

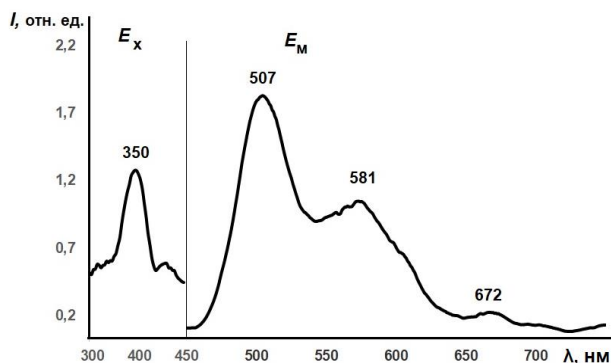


Рис. 4. Спектры возбуждения (E_x) и испускания (E_m) образцов CaS : Pb

Fig. 4. Excitation (E_x) and emission (E_m) spectra of CaS : Pb samples

Наибольшей светимостью (2,2 отн. ед.) в изученных условиях обладал образец, содержащий 0,12 ммоль Pb^{2+} на 0,1 моль CaS.

Для образцов, легированных марганцем, было установлено скачкообразное усиление интенсивности люминесценции при облучении дальним ультрафиолетовым излучением (табл. 4).

Таблица 3

Значения положения и интенсивностей пиков люминесценции в образцах CaS:Pb

Table 3. Values of the position and intensity of luminescence peaks in CaS:Pb samples

Pb^{2+} , ммоль	Положение, нм / светимость, отн. ед.		
	1 пик	2 пик	3 пик
0,06	507 / 1,775	577 / 1,001	671 / 0,191
0,12	507 / 2,175	581 / 1,101	672 / 0,192
0,18	505 / 1,678	571 / 0,954	672 / 0,222
0,24	508 / 2,051	576 / 1,166	671 / 0,263
0,30	509 / 2,106	577 / 1,200	668 / 0,288
0,36	507 / 2,146	580 / 1,174	666 / 0,300

Таблица 4

Зависимость интенсивности излучения и положения пика (E_m) от длины волны возбуждения (E_x)

Table 4. Dependence of the radiation intensity and the position of the peak (E_m) on the excitation wavelength (E_x)

E_x , нм	E_m , нм	Максимальное значение светимости, отн. ед.
190	708	3,947
200	709	1,244
220	702	0,091
240	609	0,041
260	593	0,064
280	592	0,101
300	594	0,124
320	605	0,065
340	594	0,030
360	608	0,054

Установлено, что при облучении синтезированных образцов CaS:Mn ультрафиолетовым излучением ближнего (300-400 нм) или среднего (200-300 нм) диапазона, излучение слабое (0,03-0,12 относительные единицы) с максимумом в оранжевой области 590-610 нм. При облучении образцов ультрафиолетовым излучением дальнего диапазона (до 200 нм) излучение многократно (до 40 раз) усиливается со смещением в красную область спектра 700-710 нм. Можно предположить, что этот эффект связан с наличием двух типов оптических центров ионов Mn^{2+} , отличающихся локальным окружением [29, 30]: коротковолновая люминесценция обусловлена ионами Mn^{2+} , находящимися в регулярных позициях кристаллической решетки, длинноволновая – наличием собственных дефектов кристалла [29]. Этот экспериментально установленный факт имеет принципиально важное значение: полученные материалы могут быть использованы в качестве доступных датчиков для обнаружения коротковолнового ультрафиолетового излучения, чрезвычайно вредно воздействующего на организм человека.

ВЫВОДЫ

Впервые показана возможность получения ультрафиолетовых пигментов оранжевого и красного свечения из фосфогипса. Показано, что в процессе термической обработки фосфогипса в присутствии восстановителя образуется матрица сульфида кальция с сохранением формы кристаллов предшественника.

Спектр люминесценции легированных сульфидных люминофоров представлен тремя полосами различной интенсивности, с увеличением содержания Mn^{2+} пики испускания смещаются в красную область. Наибольшей светимостью обладает образец, содержащий 0,1 ммоль Mn^{2+} на 0,1 моль CaS.

С увеличением содержания Pb^{2+} наблюдается рост интенсивности пика в красной области. Наибольшей светимостью обладает образец, содержащий 0,12 ммоль Pb^{2+} на 0,1 моль CaS.

Для люминофоров состава CaS : Mn установлено скачкообразное увеличение интенсивности свечения в красной области при облучении ультрафиолетовым коротковолновым излучением.

Полученные результаты открывают широкие возможности использования многотоннажного отхода химической промышленности – фосфогипса – для получения высокоинновационных продуктов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания, проект FENN-2024-0006 «Разработка технологии неорганических ультрафиолетовых красителей».

Авторы выражают благодарность сотруднику центра коллективного пользования Южно-

Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова к.т.н. Яценко А.Н. за помощь в съемке и расшифровке данных РФА.

Авторы выражают благодарность сотруднику Центра коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» к.ф.-м.н. Валееву Р.Г. за выполнение микроскопических исследований и проведение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was supported by the Russian Ministry of Science and Higher Education under state assignment project FENN-2024-0006 "Development of Inorganic Ultraviolet Dye Technology."

The authors express their gratitude to A.N. Yatsenko, PhD, an employee of the South Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, for his assistance in capturing and decoding the RFA data.

The authors express their gratitude to R.G. Valeev, PhD, a researcher at the Center for Physical and Physical-Chemical Methods of Analysis, Research of Surface Properties and Characteristics, Nanostructures, Materials, and Products at the Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, for carrying out microscopic studies and X-ray photoelectron spectroscopy.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузин Е.Н. Комплексные титансодержащие реагенты в процессах очистки сточных вод рыбной промышленности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 127-135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997.
2. Лановецкий С.В., Нисина О.Е., Косвинцев О.К. Разработка технологии получения рассолов хлорида натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 74-82. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6909.
3. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Гордина Н.Е. Стратегии использования железосодержащих отходов при получении наукоемких продуктов химической промышленности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 6-14. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7111.
4. Cui Y., Bai J., Chang I.-S., Wu J. A systematic review of phosphogypsum recycling industry based on the survey data in China – applications, drivers, obstacles, and solutions. *Environ. Imp. Asses. Rev.* 2024. V. 105. P. 107405. DOI: 10.1016/j.eiar.2023.107405.

REFERENCES

1. Kuzin E.N. Complex titanium-containing reagents in wastewater treatment processes of the fishing industry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N. 7. P. 127-135 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997.
2. Lanovetskiy S.V., Nisina O.E., Kosvintsev O.K. Development of technology for obtaining sodium chloride brines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N. 1. P. 74-82 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6909.
3. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Gordina N.E. Strategies for the use of iron-containing waste in the production of high-tech products of the chemical industry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N. 11. P. 6-14 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7111.
4. Cui Y., Bai J., Chang I.-S., Wu J. A systematic review of phosphogypsum recycling industry based on the survey data in China – applications, drivers, obstacles, and solutions. *Environ. Imp.*

5. **Zheng K., Wang X., Liu P., Liu Y., Wang J., Xie N.** Reassessing the role of harmful elements in phosphogypsum: Advantage of phosphorus impurities in solid waste recycling. *Construct. Build. Mater.* 2025. V. 494. P. 143554. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.143554.
6. **Liu J., Lu S., Tian Z., Liang G., Lu Y., Li J., Zhang J.** Phase evolution of low-crystallinity k-struvite hydration system induced by recycled phosphogypsum: A strategy for synergistic enhancement of performance, environmental, and economic benefits. *Construct. Build. Mater.* 2025. V. 494. P. 143498. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.143498.
7. **Xu X., Kong L., Li X., Lei B., Sun B., Li X., Qu, F., Pang B., Dong W.** Energy conservation and carbon emission reduction of cold recycled petroleum asphalt concrete pavement with cement-stabilized phosphogypsum. *Construct. Build. Mater.* 2024. V. 433. P. 136696. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136696.
8. **Kocyigit S., Güler O., Hekimoğlu G., Ustaoglu A., Erdoğan E., Sarı A., Gencel O., Ozbakkaloglu T.** Novel integration of recycled-hemihydrate phosphogypsum and ethyl palmitate in composite phase change material for building thermal regulation. *J. Clean. Prod.* 2024. V. 445. P. 141066. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141066.
9. **Oubelhas I., Bouargane B., Barba-Lobo A., Pérez-Moreno S., Bakiz B., Biyoune M.G., Bolívar J.P., Athir A.** Simultaneous recycling of both desalination reject brine water and phosphogypsum waste in manufacturing $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ fertilizer. *Proc. Safet. Environ. Prot.* 2024. V. 191 (A). P. 163-176. DOI: 10.1016/j.psep.2024.08.097.
10. **Tavares R.S.N., Adamoski D., Girasole A., Lima E.N., Justo-Junior A. da S., Domingues R., Silveira A.C.C., Marques R.E., de Carvalho M., Ambrosio A.L.B., Leme A.F.P., Dia S.M.G.** Different biological effects of exposure to far-UVC (222 nm) and near-UVC (254 nm) irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2023. V. 243. P. 112713. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2023.112713.
11. **Lahariya V., Dhoble S.J.** Development and advancement of undoped and doped zinc sulfide for phosphor application. *Displays.* 2022. V. 74. P. 102186. DOI: 10.1016/j.displa.2022.102186.
12. **Lin C., He J., Liu Z., Liang Q.** Effectiveness, safety, and challenges of UVC irradiation in indoor environments: A decade of review and prospects. *Build. Environm.* 2025. V. 276. P. 112868. DOI: 10.1016/j.buildenv.2025.112868.
13. **Busch L., Kröger M., Schleusener J., Klein A.L., Lohan S.B., Guttman M., Keck C.M., Meinke M.C.** Evaluation of DNA lesions and radicals generated by a 233 nm far-UVC LED in superficial ex vivo skin wounds. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2023. V. 245. P. 112757. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2023.112757.
14. **Ma B., Burke-Bevis S., Tiefel L., Rosen J., Feeney B., Linden K.G.** Reflection of UVC wavelengths from common materials during surface UV disinfection: Assessment of human UV exposure and ozone generation. *Sci. Total Environm.* 2023. V. 869. P. 161848. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.161848.
15. **Asaithambi S., Lee J., Lee J.-W., Lee B.D., Cho M.-Y., Park W.B., Sohn K.-S.** Decay behavior of Eu^{2+} -Activated sulfide phosphors: The Pivotal role of unique activator sites. *J. Lumin.* 2023. V. 263. P. 120109. DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120109.
16. **Game D.N., Ingale N.B., Omanwar S.K.** Converted white light emitting diodes from Ce^{3+} doping of alkali earth sulfide phosphors. *Mat. Discovery.* 2016. V. 4. P. 1-7. DOI: 10.1016/j.md.2016.09.002.
17. **Yuan H., Zhang J., Yu R., Su S.** Preparation of ternary rare earth sulfide $La_xCe_{2-x}S_3$ as red pigment. *J. Rare Earths.* 2013. V. 31. N 3. P. 327-330. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60280-4.
- Asses. Rev. 2024. V. 105. P. 107405. DOI: 10.1016/j.eiar.2023.107405.
5. **Zheng K., Wang X., Liu P., Liu Y., Wang J., Xie N.** Reassessing the role of harmful elements in phosphogypsum: Advantage of phosphorus impurities in solid waste recycling. *Construct. Build. Mater.* 2025. V. 494. P. 143554. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.143554.
6. **Liu J., Lu S., Tian Z., Liang G., Lu Y., Li J., Zhang J.** Phase evolution of low-crystallinity k-struvite hydration system induced by recycled phosphogypsum: A strategy for synergistic enhancement of performance, environmental, and economic benefits. *Construct. Build. Mater.* 2025. V. 494. P. 143498. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.143498.
7. **Xu X., Kong L., Li X., Lei B., Sun B., Li X., Qu, F., Pang B., Dong W.** Energy conservation and carbon emission reduction of cold recycled petroleum asphalt concrete pavement with cement-stabilized phosphogypsum. *Construct. Build. Mater.* 2024. V. 433. P. 136696. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136696.
8. **Kocyigit S., Güler O., Hekimoğlu G., Ustaoglu A., Erdoğan E., Sarı A., Gencel O., Ozbakkaloglu T.** Novel integration of recycled-hemihydrate phosphogypsum and ethyl palmitate in composite phase change material for building thermal regulation. *J. Clean. Prod.* 2024. V. 445. P. 141066. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141066.
9. **Oubelhas I., Bouargane B., Barba-Lobo A., Pérez-Moreno S., Bakiz B., Biyoune M.G., Bolívar J.P., Athir A.** Simultaneous recycling of both desalination reject brine water and phosphogypsum waste in manufacturing $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ fertilizer. *Proc. Safet. Environ. Prot.* 2024. V. 191 (A). P. 163-176. DOI: 10.1016/j.psep.2024.08.097.
10. **Tavares R.S.N., Adamoski D., Girasole A., Lima E.N., Justo-Junior A. da S., Domingues R., Silveira A.C.C., Marques R.E., de Carvalho M., Ambrosio A.L.B., Leme A.F.P., Dia S.M.G.** Different biological effects of exposure to far-UVC (222 nm) and near-UVC (254 nm) irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2023. V. 243. P. 112713. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2023.112713.
11. **Lahariya V., Dhoble S.J.** Development and advancement of undoped and doped zinc sulfide for phosphor application. *Displays.* 2022. V. 74. P. 102186. DOI: 10.1016/j.displa.2022.102186.
12. **Lin C., He J., Liu Z., Liang Q.** Effectiveness, safety, and challenges of UVC irradiation in indoor environments: A decade of review and prospects. *Build. Environm.* 2025. V. 276. P. 112868. DOI: 10.1016/j.buildenv.2025.112868.
13. **Busch L., Kröger M., Schleusener J., Klein A.L., Lohan S.B., Guttman M., Keck C.M., Meinke M.C.** Evaluation of DNA lesions and radicals generated by a 233 nm far-UVC LED in superficial ex vivo skin wounds. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2023. V. 245. P. 112757. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2023.112757.
14. **Ma B., Burke-Bevis S., Tiefel L., Rosen J., Feeney B., Linden K.G.** Reflection of UVC wavelengths from common materials during surface UV disinfection: Assessment of human UV exposure and ozone generation. *Sci. Total Environm.* 2023. V. 869. P. 161848. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.161848.
15. **Asaithambi S., Lee J., Lee J.-W., Lee B.D., Cho M.-Y., Park W.B., Sohn K.-S.** Decay behavior of Eu^{2+} -Activated sulfide phosphors: The Pivotal role of unique activator sites. *J. Lumin.* 2023. V. 263. P. 120109. DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120109.
16. **Game D.N., Ingale N.B., Omanwar S.K.** Converted white light emitting diodes from Ce^{3+} doping of alkali earth sulfide phosphors. *Mat. Discovery.* 2016. V. 4. P. 1-7. DOI: 10.1016/j.md.2016.09.002.
17. **Yuan H., Zhang J., Yu R., Su S.** Preparation of ternary rare earth sulfide $La_xCe_{2-x}S_3$ as red pigment. *J. Rare Earths.* 2013. V. 31. N 3. P. 327-330. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60280-4.

18. **Hojjati-Najafabadi A., Farahbakhsh E., Gholamalalian G., Feng P., Davar P., Aminabhavi T.M., Vasseghian Y., Kammyab H., Rahimi H.** Controllable synthesis of nanostructured flower-like cadmium sulfides for photocatalytic degradation of methyl orange under different light sources. *J. Water Proc. Eng.* 2024. V. 59. P. 105002. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105002.
19. **Dang P., Lian H., Lin J.** Highly efficient narrow-band green emission in $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ magnetoplumbite phosphors toward white LED application and optical thermometer. *Adv. Opt. Mater.* 2023. V. 11. P. 2202511. DOI: 10.1002/adom.202202511.
20. **Yaemphutthong S., Wattanathana W., Deeloed W., Panith P., Wuttisarn R., Ketruam B., Singkammo S., Laobuthee A., Wannapaiboon S., Hanlumuayang Y.** Characterization, luminescence and dye adsorption study of manganese and samarium doped and co-doped zinc sulfide phosphors. *Opt. Mater.* 2020. V. 107. P. 109965. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109965.
21. **Trung D.Q., Tran, M.-T., Hung N.D., Van Q.N., Huyen N.T., Tu N., Thanh H.P.** Emission-tunable Mn-doped ZnS/ZnO heterostructure nanobelts for UV-pump WLEDs. *Opt. Mater.* 2021. V. 121. P. 111587. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111587.
22. **Qu C., Xu Y., Xiao Y., Zhang S., Liu H., Song G.** Multifunctional displays and sensing platforms for the future: a review on flexible alternating current electroluminescence devices. *A.C.S. Appl. Electron. Mater.* 2021. V. 3. N 12. P. 5188-5210. DOI: 10.1021/acsaelm.1c00833.
23. **Zhang W., Pan C., Cao F., Wang H., Yang X.** Synthesis and electroluminescence of novel white fluorescence quantum dots based on a Zn–Ga–S host. *J. Mater. Chem. C* 2018. V. 6. P. 10233-10240. DOI: 10.1039/C8TC03742F.
24. **Zhang W., Pan C., Cao F., Yang X.** Fabrication of fall sunflower-like GeO_2/C composite as high performance lithium storage electrode. *J. Mater. Chem. C* 2017. V. 5. P. 10533-10542. DOI: 10.1007/s11581-021-04425-y.
25. **Lahariya V., Ramrakhiani M.** Luminescence study on Mn, Ni co-doped zinc sulfide nanocrystals. *Luminescence*. 2020. V. 35. P. 924-933. DOI: 10.1002/bio.3802.
26. **Hien N.T., Ca N.X., Kien N.T., Luyen N.T., Do P.V., Thanh L.D., Van H.T., Bharti S., Wang Y.N., Thuy T.M., Tan P.M.** Structural, optical properties, energy transfer mechanism and quantum cutting of Tb^{3+} doped ZnS quantum dots. *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. V. 147. P. 109638. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109638.
27. **Li X., Chen Z., Yu Z., Huang X., Yu Q., Wang S., Luo M.** Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} and O_2 -co-doped ZnS nanoparticles with yellow emission synthesized by a solid-state reaction. *J. Lumin.* 2017. V. 190. P. 364-370. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.05.076.
28. **Egorova M.A., Monastyrskiy D.I., Medennikov O.A., Shabelskaya N.P., Khliyan Z.D., Ulyanova V.A., Sulima S.I., Sulima E.V.** Study of the Process of Calcium Sulfide-Based Lumiphore Formation from Phosphogypsum. *Molecules*. 2024. V. 29. P. 5486. DOI: 10.3390/molecules29225486.
29. **Звонарев Е.Н., Козлов О.И., Колегов Д.Ф., Маширев В.П., Шаталов В.В., Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Осико В.В., Папашвили А.Г., Сигаев В.Б., Гурский И.Э., Кафтанов В.С., Семенов Ю.А.** Получение монокристаллов фторида церия – перспективного материала для детекторов ионизирующего излучения. *Атомная энергия*. 1997. Т. 82. Вып. 4. С. 301-308. DOI: 10.1007/BF02418954.
30. **Zhang Y., Li G., Geng D., Shang M., Peng C., Lin J.** Color-tunable emission and energy transfer in $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors. *Inorg. Chem.* 2012. V. 5. N 51(21). P. 11655-64. DOI: 10.1021/ic3015578.
18. **Hojjati-Najafabadi A., Farahbakhsh E., Gholamalalian G., Feng P., Davar P., Aminabhavi T.M., Vasseghian Y., Kammyab H., Rahimi H.** Controllable synthesis of nanostructured flower-like cadmium sulfides for photocatalytic degradation of methyl orange under different light sources. *J. Water Proc. Eng.* 2024. V. 59. P. 105002. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105002.
19. **Dang P., Lian H., Lin J.** Highly efficient narrow-band green emission in $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ magnetoplumbite phosphors toward white LED application and optical thermometer. *Adv. Opt. Mater.* 2023. V. 11. P. 2202511. DOI: 10.1002/adom.202202511.
20. **Yaemphutthong S., Wattanathana W., Deeloed W., Panith P., Wuttisarn R., Ketruam B., Singkammo S., Laobuthee A., Wannapaiboon S., Hanlumuayang Y.** Characterization, luminescence and dye adsorption study of manganese and samarium doped and co-doped zinc sulfide phosphors. *Opt. Mater.* 2020. V. 107. P. 109965. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109965.
21. **Trung D.Q., Tran, M.-T., Hung N.D., Van Q.N., Huyen N.T., Tu N., Thanh H.P.** Emission-tunable Mn-doped ZnS/ZnO heterostructure nanobelts for UV-pump WLEDs. *Opt. Mater.* 2021. V. 121. P. 111587. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111587.
22. **Qu C., Xu Y., Xiao Y., Zhang S., Liu H., Song G.** Multifunctional displays and sensing platforms for the future: a review on flexible alternating current electroluminescence devices. *A.C.S. Appl. Electron. Mater.* 2021. V. 3. N 12. P. 5188-5210. DOI: 10.1021/acsaelm.1c00833.
23. **Zhang W., Pan C., Cao F., Wang H., Yang X.** Synthesis and electroluminescence of novel white fluorescence quantum dots based on a Zn–Ga–S host. *J. Mater. Chem. C* 2018. V. 6. P. 10233-10240. DOI: 10.1039/C8TC03742F.
24. **Zhang W., Pan C., Cao F., Yang X.** Fabrication of fall sunflower-like GeO_2/C composite as high performance lithium storage electrode. *J. Mater. Chem. C* 2017. V. 5. P. 10533-10542. DOI: 10.1007/s11581-021-04425-y.
25. **Lahariya V., Ramrakhiani M.** Luminescence study on Mn, Ni co-doped zinc sulfide nanocrystals. *Luminescence*. 2020. V. 35. P. 924-933. DOI: 10.1002/bio.3802.
26. **Hien N.T., Ca N.X., Kien N.T., Luyen N.T., Do P.V., Thanh L.D., Van H.T., Bharti S., Wang Y.N., Thuy T.M., Tan P.M.** Structural, optical properties, energy transfer mechanism and quantum cutting of Tb^{3+} doped ZnS quantum dots. *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. V. 147. P. 109638. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109638.
27. **Li X., Chen Z., Yu Z., Huang X., Yu Q., Wang S., Luo M.** Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} and O_2 -co-doped ZnS nanoparticles with yellow emission synthesized by a solid-state reaction. *J. Lumin.* 2017. V. 190. P. 364-370. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.05.076.
28. **Egorova M.A., Monastyrskiy D.I., Medennikov O.A., Shabelskaya N.P., Khliyan Z.D., Ulyanova V.A., Sulima S.I., Sulima E.V.** Study of the Process of Calcium Sulfide-Based Lumiphore Formation from Phosphogypsum. *Molecules*. 2024. V. 29. P. 5486. DOI: 10.3390/molecules29225486.
29. **Zvonarev E.N., Kozlov O.I., Kolegov D.F., Mashirev V.P., Shatalov V.V., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Papashvili A.G., Sigachev V.B., Gursky I.E., Kaftanov V.S., Semenov Yu.A.** Preparation of cerium fluoride single crystals – promising material for ionizing radiation detectors. *Yadernaya Energiya*. 1997. V. 82. N 4. P. 301-308 (in Russian). DOI: 10.1007/BF02418954.
30. **Zhang Y., Li G., Geng D., Shang M., Peng C., Lin J.** Color-tunable emission and energy transfer in $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors. *Inorg. Chem.* 2012. V. 5. N 51(21). P. 11655-64. DOI: 10.1021/ic3015578.

Поступила в редакцию (Received) 29.12.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 13.02.2026