Известия НАН Армении, Физика, т.57, №4, с. 546–555 (2022)

УДК 539; 535 DOI:10.54503/0002-3035-2022-57.4-546

# ОПТИЧЕСКАЯ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ НАТУРАЛЬНОГО ЦЕОЛИТА

# Н.Р. АГАМАЛЯН<sup>1\*</sup>, Г.Р. БАДАЛЯН<sup>1</sup>, А.Т. ГЮЛАСАРЯН<sup>1</sup>, М.Н. НЕРСИСЯН<sup>1</sup>, Г.Н. ЧИЛИНГАРЯН<sup>1</sup>, А.С. СААКОВ<sup>2</sup>, А.А. САРГСЯН<sup>3</sup>, В.В. БАГРАМЯН<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения <sup>2</sup>Институт геологических наук НАН Армении, Ереван, Армения <sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 20 мая 2022 г.)

Исследованы образцы натурального (природного) цеолита из месторождения Нор-Кохб (Армения), а также химически и термически модифицированного микроволновым методом в сравнении с традиционным способом. Показано, что процесс микроволновой обработки протекает в 3 раза быстрее, чем традиционный. Рентгенодифракционный анализ показывает, что основным минералом в исследуемых образцах цеолита является клиноптилолит. По результатам оптической и ЭПР-спектроскопии выявлено наличие ионов Fe<sup>3+</sup> в каркасных и внекаркасных позициях цеолита. Изучение спектров диффузного отражения позволило заключить, что цеолит является широкозонным материалом с шириной запрещенной зоны 4.14 эВ.

#### 1. Введение

Задачей современной химии и материаловедения является разработка новых методов получения материалов с целью снижения энергетических расходов в технологических процессах. Весьма перспективным методом является микроволновая обработка, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [1–3]. микроволновая обработка – эффективный способ получения и модификации неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цеолиты представляют из себя алюмосиликатные кристаллические минералы природного происхождения с каркасной структурой, в которой имеются полости, занятые большими ионами и молекулами воды, причем и те и другие обладают значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации. Дегидратированные цеолиты способны адсорбировать вместо воды другие вещества, на этих свойствах основано их применение в качестве сорбентов и ионообменников. Они применяются в нефтехимии как осушители газов и сред, для очистки питьевых и технических вод, для извлечения радионуклидов, в качестве катализаторов и т.д. [4].

Модифицировать цеолит можно разными способами, такими как обработка кислотой, основанием или солью, а также высокотемпературное прокаливание. Гибридный метод может сделать активацию цеолита более эффективной, чем другие. Целью настоящей работы является исследование природных (натуральных) и химически и термически модифицированных цеолитов для изучения их свойств методами рентгеновской дифракции, оптической и ЭПР-спектроскопии.

#### 2. Экспериментальная часть

Микроволновую обработку цеолита осуществляли в бытовой микроволновой печи марки CE1073AR фирмы «Samsung», переделанной для проведения химических процессов, в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой [5]. Условия синтеза: частота микроволн – 2.45 ГГц, мощность микроволновой печи 600 Вт. Состав вещества определяли физико-химическими методами анализа (весовым и спектроскопическим). Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на дифрактометре URD-63 с излучением CuK $\alpha$ , а дифференциально-термический анализ (ДТА) до температуры 1000°С – на дериватографе Q-1000 фирмы MOM. Сканирующий электронный микроскоп (SEM) VegaTS-5130MM использовался при исследовании структуры поверхности для определения размера и текстуры частиц. Регистрация спектров диффузного отражения в УФ–видимой области проводилась с использованием спектрофотометра Specord M-40 с приставкой фотометрического шара в спектральной области 225–800 нм; в качестве эталона применялся порошкообразный MgO.

Содержание Fe<sup>3+</sup> и других парамагнитных центров в цеолите изучали посредством ЭПР с использованием спектрометра ЭПР10-МИНИ (St. Petersburg Instruments) в X-диапазоне (~9.5 ГГц). Низкотемпературные измерения проводились в парах жидкого азота с использованием криостата, позволяющего проводить измерения от 85 К и выше. Измельченные образцы в виде порошка помещали в пробирки из плавленого кварца. Измерения проводились при следующих параметрах: частота: 9.29–9.5 ГГц (диапазон X), мощность микроволнового излучения: от 0.4 (при низких температурах) до 10 мВт (при комнатной температуре), амплитудная модуляцией 0.4 Гс для узких линий и 5 Гс для широких линий, постоянная времени 0.05 с.

### 3. Результаты и их обсуждение

Образцы натурального цеолита из месторождения Нор-Кохб (Ноемберянский район-Тавуш, Армения) были использованы при исследованиях. Согласно многочисленным данным, цеолит из этого месторождения преимущественно (от 56 до 85%) состоит из клиноптилолита (HEU-type zeolite) [6–8]. Природный цеолит подвергали предварительной механической обработке путем измельчения гранул в ступке и просеивания. Затем порошок натурального цеолита очицали путем промывки дистиллированной водой и нагревали при 70°C в течение 8 часов при перемешивании со скоростью 500 об/мин для удаления водорастворимых примесей. Натуральный цеолит высушивали при температуре 105°C в течение 10 часов. Влажность определялась по потере веса в процессе высушивания, и она составила 5.3% уже после 7 часов.

Последующую обработку (модифицирование) натурального цеолита осуществляли двумя методами: традиционным и микроволновым. В обоих случаях 90 г натурального цеолита заливали 180 мл HCl (1M) и выдерживали в кислоте при постоянном перемешивании при  $95^{\circ}$ C/1.5 час в случае традиционной обработки и при мощности 600 Вт (при температуре кипения) в течение 30 мин при микроволновой обработке. Таким образом, при микроволновой обработке процесс протекал в 3 раза быстрее, чем при традиционной. Осадок тщательно отмывали от ионов Cl<sup>+</sup> горячей (дистиллированной) водой, высушивали и подвергали термообработке на воздухе при 220°C в течение 2 час. Потери натурального цеолита после обработки составили 15.9%.

В табл.1. представлены результаты химического анализа состава натурального цеолита до и после обработки (микроволновой и традиционной). Соотношение молярных масс SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило для образцов цеолита 9.51 до и 9.97 и 10.45 после обработки (соответственно микроволновой и традиционной). Такие значения характерны для армянских цеолитов из месторождения Нор-Кохб, имеющих большое содержание кремнезема (~10) [9].

	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	$P_2O_5$	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\rm H_2O$	ппп*	Сумма
Натуральный цеолит SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =4.9	67.17	13.63	0.2	0.98	0.28	4.6	1.67	0.04	0.02	0.45	1.02	2.34	7.6	100.0
Традиционная обработка SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =6.2	71.1	11.49	0.2	0.85	0.56	3.04	1.89	0.04	0.07	0.4	1.07	3.01	6.21	100.0
Микроволновая обработка SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =6.5	73.65	11.36	0.15	1.0	0.56	3.43	2.11	0.05	0.14	0.5	1.23	3.62	2.15	100.0

Табл.1. Химический состав натурального цеолита из Кохба, а также подвергнутого микроволновой и традиционной обработке

\*потери при прокаливаании

Морфологию поверхности и текстуру частиц исследовали с помощью SEM в спрессованной из натурального цеолита таблетке (рис.1). Для простоты измерения принято, что частицы сферической формы, и средний диаметр частиц составлял ~2.5–2.6 мкм.

Термогравиметрические измерения (ДТА–ТГ) проводились на образцах натурального цеолита. Как показали результаты ТГ-измерений, потеря массы при нагреве до ~1000°С была непрерывной за счет дегидратации. На кривой ДТА наблюдается эндотермический пик в интервале температур от комнатной до 350°С, и видно, что вода из цеолитов удаляется ступенчато, причем большая



Рис.1. Микрофотография поверхности спрессованного в таблетку натурального цеолита в сканирующем электронном микроскопе.

часть удаляется при температуре  $162^{\circ}$ С. Алюмосиликатный каркас цеолитов, состоящий из тетраэдров AlO<sub>4</sub> и SiO<sub>4</sub>, имеет внутренние каналы и полости, которые могут содержать ионы, атомы и молекулы веществ, в том числе воды. Гидроксильные группы сосредоточены на поверхностях тетраэдров AlO<sub>4</sub> и SiO<sub>4</sub>. Согласно работе [10], за потерю массы ответственны гигроскопическая вода (25– 100°С) и слабосвязанная вода (100–200°С). В работе [11] сообщается о двух формах воды, существующих в структуре силикатных минералов, таких как клиноптилолит – молекулярной воде и гидроксильных OH-группах, которые удаляются соответственно при температурах ниже 100°С и выше 400°С. Как следует из рис.2, на кривых ДТА наблюдаются также экзотермические пики, которые связаны со структурными изменениями в цеолите [12].

Минералогический анализ, проведенный с помощью рентгеновской дифракции в работе [13], в которой исследовался в том числе цеолит из месторождения



Рис.2. Кривые ДТА-ТГ образцов натурального цеолита.

Нор-Кохб, показал, что образцы цеолита состоят примерно на 80–90% из клиноптилолита. На рис.За,b,с показаны XRD-спектры исследуемых порошкообразных образцов натурального цеолита до обработки и после обработки микроволновым и традиционным методами.



Рис.3. XRD картина порошкообразного натурального цеолита (а) до обработки и после обработки (b) микроволновым и (c) традиционным методами.

По сравнению с необработанным цеолитом при его термическом и химическом модифицировании происходит перераспределение интенсивности основных рефлексов. При микроволновой обработке видно заметное усиление рефлекса на 28.4°. Похожая картина с усилением этого рефлекса наблюдалась в работе [13] при тепловой обработке цеолита (клиноптилолита) из месторождения Нор-Кохб при температуре 700°С в течение 10 часов.

Оптические свойства натурального цеолита были получены посредством спектроскопии диффузного отражения в УФ–видимом диапазоне на образцах цеолита в области длин волн 225–800 нм (рис.4а). Коэффициент отражения натурального цеолита был высоким в области видимого света с плавным снижением в УФ-диапазоне. Все образцы демонстрируют полосу поглощения с максимумом на длине волны ~250 нм, который является характерным пиком поглощения для



Рис.4. Спектры (а) диффузного отражения (R) и (b) поглощения (функция Кубелки–Мунка F(R)) порошкообразных образцов цеолита: 1 — натурального цеолита до обработки, 2 и 3 — после обработки микроволновым и традиционным способами, соответственно.

цеолитов. Эта полоса поглощения в коротковолновой области присуща различным типам цеолитов, и, вероятно, возникает в результате переноса заряда кислорода на катионы  $Al^{3+}$ . В формировании края фундаментального поглощения могут также участвовать ионы железа. Полосы поглощения на ~360 и ~500 нм, обнаруженные в спектрах диффузного отражения всех трех образцов цеолита, указывают на тот факт, что в материале присутствует железо, что согласуется с результатами химического анализа, а также с данными ЭПР спектроскопии (см. ниже). В работе [14] при изучении натурального цеолита (клиноптилолита) и модифицированного железом в спектрах поглощения первую полосу связывают с переносом заряда кислорода на катионы Fe<sup>3+</sup> в октаэдрической координации, а вторую – с наличием внекаркасных олигомеров FeO<sub>x</sub>.

В спектрах поглощения (рис.4b), пересчитанным из спектров R по формуле Кубелки–Мунка F(R), преобладали интенсивные полосы переноса заряда с лиганда на металл (полосы LMCT с максимумом на длине волны 250 нм). Другие полосы поглощения на более низких частотах ( $\lambda_{\text{макс}}$  при ~360 и ~500 нм) имели очень низкую интенсивность. За полосу, край которой виден на длинноволновом участке спектра, по-видимому, ответственны ионы Fe<sup>2+</sup>, и максимум которой приходится на ИК участок спектра.

Чтобы рассчитать ширину запрещенной зоны  $E_g$ , коэффициент диффузного отражения R преобразуется в эквивалентный коэффициент поглощения с использованием модифицированной функции Кубелки–Мунка F(R), задаваемой уравнением

$$F(R) = (1-R)^2 / 2R,$$
(1)

где функция Кубелки–Мунка F(R) пропорциональна коэффициенту поглощения  $\alpha$ . С помощью формулы (1) получено представленное на рис.4b поглощение.

Ширина запрещенной зоны Е<sub>g</sub> материала может быть легко получена путем

экстраполяции линейной части до пересечения зависимости  $(\alpha hv)^{1/n}$  от hv с осью энергии hv падающего света:

$$F(R) hv = A(hv - E_g)^n, \qquad (2)$$

где A — коэффициент пропорциональности, связанный с природой материала, h — постоянная Планка и n = 1/2 для прямых разрешенных переходов и n = 2 для непрямых переходов, соответственно.

На рис.5 представлены полученные с помощью спектров диффузного отражения и расчетов по формулам (1) и (2) кривые зависимости  $(F(R) hv)^2$  от энергии света hv, из которых экстраполяцией линейного участка кривых до их пересечения с осью hv определены значения ширины запрещенной зоны для исследуемых образцов натурального и модифицированного цеолита. Видно, что значения  $E_g$ практически не отличаются для всех трех случаев исследуемого цеолита и составляют ~4.14 эВ, и таким образом, цеолит является широкозонным материалом.



Рис.5. Кривые зависимости  $(F(R) hv)^2$  от энергии света hv для образцов натурального цеолита до обработки (1) и после обработки микроволновым (2) и традиционным (3) методами, соответственно.

Обычно, интерпретация ЭПР-спектров ионов Fe<sup>3+</sup> в цеолитах затруднена изза наложения различных сигналов. Известно, что ЭПР-спектры цеолитов, специально легированных железом, состоят из двух групп сигналов: один в области низких полей при  $g \approx 4.3$ , приписываемый к ионам Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении в каркасных и внекаркасных позициях; другая группа с широким сигналом с  $g \approx 2.0-2.7$  связывается с междоузельным железом, а сигнал с  $g \approx 2.005$  представляет вклад кластеров железа в позициях обменных катионов [15–17].

На рис.6а представлены спектры ЭПР сигналов образцов исследуемого цеолита, полученные в парах жидкого азота (85 К), до обработки (кривая *1*) и соответственно после модификации микроволновым и традиционным способами (кривые 2 и 3, соответственно). Широкий и асимметричный сигнал в диапазоне от 1000 до 2500 Гс (кривая 2) с центром  $g \approx 4.3$  явно состоит из двух наложенных



Рис.6. ЭПР-спектры образцов цеолита, полученные в (а) парах жидкого азота (85К) до обработки (1) и соответственно после микроволновой и традиционной обработки (2 и 3), и (b) в температурном интервале от 85 до 300К для модифицированного цеолита микроволновым методом. На вставке показана температурная зависимость ЭПР-сигнала с  $g \approx 2$ .

друг на друга сигналов разной ширины и формы, что особенно заметно для образцов цеолита, активированных по микроволновой технологии, (кривая 2); на двух других кривых форма сигнала просто асимметричная. Идентификация сигналов укладывается в описываемую выше картину, кроме узкого пика с  $g \approx 2$  в области частоты 3300 Гс. Похожий узкий сигнал наблюдался нами в работе [18] для обсидиана с малым содержанием железа, где его происхождение связывается с наличием немостиковых кислородных дырочных центров NBOHC. Они являются типичным дефектом в многокомпонентных силикатных стеклах [19,20].

На рис.6b представлены температурные зависимости ЭПР сигналов в области от 85 К до комнатной для модифицированных микроволновым методом образцов цеолита, где видна динамика перераспределения интенсивности ЭПРсигналов от температуры.

#### 4. Заключение

Методами рентгеновской дифракции, оптической и ЭПР-спектроскопии исследованы природные (натуральные) цеолиты из месторождения Нор-Кохб (Армения), а также химически и термически модифицированные микроволновым и традиционным методами. Показано, что при микроволновой обработке процесс протекал в 3 раза быстрее, чем при традиционной. Рентгенодифракционный анализ показывает, что клиноптилолит является основным минералом в исследуемых образцах. Результаты оптической и ЭПР-спектроскопии выявили наличие ионов Fe<sup>3+</sup> в каркасных и внекаркасных позициях. Изучение спектров диффузного отражения цеолитов позволило заключить, что цеолит является широкозонным материалом со значением ширины запрещенной зоны  $E_g \approx 4.14$  эВ. Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №21Т-2F024 «Исследование полупрозрачных темносерых обсидианов из армянских месторождений под воздействием гамма-облучения».

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **H. Brittany.** Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light. CEM Publishing, USA, 2002.
- 2. Д.Л. Рахманкулов, И.Х.Бикбулатов, Н.С. Улаев, С.Ю. Шавшукова. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов, Химия, Москва, 2003.
- 3. Б. Тамуна, Р.Х. Хамизов, М.Д. Бавижев, М.А. Конов. Сорбционные и хроматографические процессы, 16, 803 (2016).
- Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. Природные цеолиты. Москва: Химия, 1985.
- A.A. Sargsyan, V.V. Bagramyan, N.B. Knyazyan, R.K. Ovsepyan, N.R. Agamalyan, G.R. Badalyan. J. Contemp. Phys., 55, 360 (2020).
- 6. D. Moraetis, G.E. Christidis, V. Perdikatsis. American Mineralogist, 92, 1714 (2007).
- H. Yeritsyan, V. Harutiunian, V. Gevorkyan, N. Grigoryan, E. Hakhverdyan, S. Nikoghosyan, A. Sahakyan, R. Gevorgyan, H. Sargisyan, Y. Keheyan. CEJP, 3, 623 (2005).
- 8. Р.Р. Григорян, Л.А. Вартикян, Т.А. Гарибян, А.О. Саргсян. Химический журнал Армении, **59**, 70 (2006).
- I.Kh. Petrosov, R.T. Jrbashyan, A.Kh. Mnatsakanian. Main Zeolitolite Deposits of Armenia. National Academy of Science Institute of Geology, Yerevan, 1999.
- N. Mansouri, N. Rikhtegar, H.A. Panahi, F. Atabi, B.K. Shahraki. Environment Protection Engineering, 39, 139 (2013).
- O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, T. Vrublevs ka, V.M. Gun'ko, J. Ryczkowski. Microporous and Mesoporous Materials, 87, 243 (2006).
- 12. R.G. Gevorkyan, H.H. Sargsyan, G.G. Karamyan, Y.M. Keheyan, H.N. Yeritsyan, A.S. Hovhannesyan, A.A. Sahakyan. Chem. Erde, 62, 237 (2002).
- 13. G.E. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan, L. Akhalbedashvili, N. Kekelidze, R. Gevorkyan, H. Yeritsyan, H. Sargsyan. Applied Clay Science, 24, 79 (2003).
- M. Saramok, A. Szymaszek, M. Inger, K. Antoniak-Jurak, B. Samojeden, M. Motak. Catalysts, 11, 450 (2021).
- L. Akhalbedashvili, R. Kvatashidze, L.N. Todradze, N. Janashvili, S. Jalaghania, N. Gagniashvili. Sciences of Europe, 33, 30 (2018).
- G. Petcu, E.M. Anghel, S. Somacescu, S. Preda, D.C. Culita, S. Mocanu, M. Ciobanu, V. Parvulescu. J. Nanoscience and Nanotechnology, 20, 1158 (2020).
- 17. A.M. Ferretti, L. Forni, C. Oliva, A. Ponti. Res. Chem. Intermed., 28, 101 (2002).
- N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, A.A. Manukyan, H.T. Gyulasaryan, H.A. Smbatyan, V. Szilágyi, I. Harsányi, K. Gméling. J. Contemp. Phys., 56, 13 (2021).
- 19. Y. Sakurai, K. Nagasawa. J. Non-Crystalline Solids, 277, 82 (2000).
- K. Kadono, N. Itakura, T. Akai, M. Yamashita, T. Yazawa. J. Non-Crystalline Solids, 356, 232 (2010).

# ሆኮԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՓՈՓՈԽՎԱԾ ԲՆԱԿԱՆ ԶԵՈԼԻՏԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ EPR ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՊԻԱ

# Ն.Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Գ.Ռ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ա.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ, Մ.Ն. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Գ.Ն.ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ, Ա.Ս. ՍԱԱԿՈՎ, Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱՂՐԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են Նոր-Կոխբ (Հայաստան) հանքավայրի բնական ցեոլիտի նմուշները, ինչպես նաև քիմիապես և ջերմային ձևափոխված նմուշներ ավանդական մեթոդով և միկրոալիքային եղանակով։ ծույց է տրվում, որ միկրոալիքային մշակման պրոցեսը 3 անգամ ավելի արագ է ընթանում, քան ավանդականը։ Ռենտգենյան դիֆրակցիոն անալիզը ցույց է տալիս, որ հետազոտված ցեոլիտի նմուշներում հիմնական միներալը կլինոպթիլոլիտն է։ Օպտիկական և ԷՊՈւ սպեկտրոսկոպիայի արդյունքներով պարզվել է Fe<sup>3+</sup> իոնների առկայությունը ցեոլիտի ցանցային և արտացանցային դիրքերում։ ծրված անդրադարձման սպեկտրների ուսումնասիրությունը թույլ տվեց եզրակացնել, որ ցեոլիտը հանդիսանում լայնաշերտ նյութ 4.14 էՎ արգելված գոտիով։

# OPTICAL AND EPR SPECTROSCOPY OF NATURAL ZEOLITE MODIFIED BY MICROWAVE-ASSISTED METHOD

# N.R. AGHAMALYAN, G.R. BADALYAN, H.T. GYULASARYAN, M.N. NERSISYAN, G.N. CHILINGARYAN, A.S. SAAKOV, A.A. SARGSYAN, V.V. BAGHRAMYAN

Natural zeolite samples from the Nor-Kokhb deposit (Armenia), as well as chemically and thermally modified by the microwave method, were studied in comparison with the traditional one. It is shown that the microwave treatment process proceeds 3 times faster than the traditional one. XRD analysis shows that the main mineral in the studied zeolite samples is clinoptilolite. According to the results of optical and EPR spectroscopy, the presence of Fe<sup>3+</sup> ions in the framework and extraframework positions of the zeolite was revealed. The study of the diffuse reflectance spectra made it possible to conclude that the zeolite is a wide-gap material with a band gap of 4.14 eV.