

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА SiO_2/ZnO СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

А.А. САРГСЯН^{1*}, Р.А. МНАЦАКАНЯН², Т.В. ГРИГОРЯН¹, А.А. КАЗАРЯН¹,
А.А. ПЕТРОСЯН¹, В.В. АРУТЮНЯН³, А.О. БАДАЛЯН³,
Н.Р. АГАМАЛЯН⁴, В.В. БАГРАМЯН¹

¹Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

²Институт химической физики НАН Армении, Ереван, Армения

³Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

⁴Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: asargis@mail.ru

(Поступила в редакцию 20 сентября 2023 г.)

Гидротермально-микроволновым методом синтезирован нанокompозит SiO_2/ZnO со структурой ядро-оболочка для фотокатализа из водорастворимых солей цинка и силиката натрия. Изучены физико-химические свойства синтезированного SiO_2/ZnO и испытана его фотокаталитическая активность. Значения ширины запрещенной зоны термообработанного композита E_g^{dir} и E_g^{indir} составляют 3.35 и 3.32 эВ, соответственно. Определена фотокаталитическая активность полученного SiO_2/ZnO по реакции разложения метиленового синего при УФ-облучении. Конверсия метиленового синего определена оптическим методом. Полученный SiO_2/ZnO обладает высокой фотокаталитической активностью. Проведенные исследования показали эффективность микроволнового синтеза SiO_2/ZnO со структурой ядро-оболочка по сравнению с традиционными методами.

1. Введение

В настоящее время активно развиваются работы по изучению явления фотокатализа и созданию фотокатализаторов (ФК). ФК на практике используют для решения одной из важных проблем экологии – очистки сточных вод от промышленных отходов. В их числе – органические красители метиленовый синий (МС), метиленовый красный и др., которые широко применяются в различных областях. Эта проблема решается в основном путем разложения органических соединений. Для этого используются различные методы, в том числе УФ-озонирование, УФ-окисление перекисью водорода, фотокаталитическое окисление. Фотокаталитическая декструкция органических соединений – недорогой метод, эффективность которого зависит от типа катализатора, источника излучения, реактора и др. Исследования показали, что активными ФК являются полупроводниковые оксиды (оксиды железа, титана, цинка). В связи с возрастающим спросом на дешевые и эффективные ФК становятся актуальными создание

новых композитов с фотокаталитической активностью и разработка новых методов получения ФК. Суть механизма фотокатализа заключается в генерации электронно-дырочных пар в ФК за счет поглощения кванта света и образовании свободных радикалов, способных вступать в химические реакции [1–3]. Фотокатализ – гетерогенный процесс, протекающий под действием света на поверхности катализатора, поэтому морфология поверхности, размеры и структура частиц также определяют каталитическую активность ФК. Для повышения фотокаталитической активности важен выбор оптимальной морфологии наноструктуры, позволяющей увеличить удельную поверхность и предотвратить рекомбинацию носителей заряда.

Нами разработан новый гидротермально-микроволновый (МВ) метод синтеза композита с фотокаталитической активностью на основе оксида цинка ZnO. Оксид цинка является оптически прозрачным широкозонным полупроводником и благодаря высокой фоточувствительности, низкому значению коэффициента отражения в УФ области спектра, термической стабильности и механической прочности является перспективным материалом для создания ФК [4–6]. ZnO не загрязняет окружающую среду, а низкая стоимость позволяет разрабатывать промышленные технологии. Существуют различные методы получения оксида цинка с развитой удельной поверхностью: твердофазный, гидротермальный, золь-гель синтез, электрохимическое окисление цинковых электродов и др. [7–10]. В работах [11–15] показано, что МВ метод является одним из эффективных способов получения наноматериалов. Преимуществами МВ метода являются высокая скорость и равномерность нагрева всего объема реакционной среды, отсутствие контакта нагреваемого тела с фактором нагрева, высокий коэффициент полезного действия, отсутствие загрязнения окружающей среды, снижение энергозатрат и сокращение времени синтеза.

Мелкие частицы наноматериалов склонны к агломерации, поскольку они наделены избыточной поверхностной энергией. Для предотвращения агломерации, приводящей к уменьшению удельной поверхности и прочности катализатора, применяется способ осаждения катализатора на подложку с развитой поверхностью. Особую категорию материалов с наноструктурами представляют собой наночастицы со структурой типа ядро-оболочка, которые благодаря уникальным свойствам, широко применяются в катализе, фотокатализе, химии материалов и др. [16–19]. Выбором ядра, материала и морфологии оболочек можно создать множество наноструктур ядро-оболочка с настраиваемыми свойствами, которые могут играть важную роль в фотокаталитических процессах. Наночастицы типа ядро-оболочка создаются различными методами, такими как золь-гель, гидротермальный процессы, микроэмульсионная полимеризация, сольватермический синтез, химическое осаждение из паровой фазы и др. Они обычно изготавливаются двух- или многостадийными способами синтеза. Сначала изготавливают сердцевину, а затем формируют оболочку на частице сердцевин. Размер частиц ядра, толщина оболочки и пористость ядра или оболочки регулируются для различных видов применения [16–22].

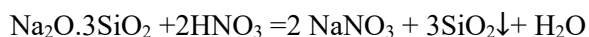
Целью настоящей работы является разработка нового микроволнового (МВ) одностадийного метода синтеза композитов со структурой ядро (SiO₂)-оболочка (ZnO) с фотокаталитической активностью из растворов солей цинка и жидкого стекла, полученного из горных пород [23].

2. Экспериментальная часть

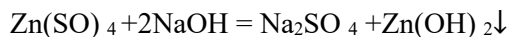
Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотоколориметрическим, пламенно-фотометрическим). Термообработку образцов проводили в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы «Nabertherm» (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили порошковым методом на дифрактометре URD 63 с излучением $\text{CuK}\alpha$, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ – на приборе «Дериватограф» Q 1500 (Венгрия). ИК-спектры образцов в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ получены на ИК Фурье-спектрометре Cary 630 (США). СЭМ- анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Philips XL 40 (США). Диффузное отражение образцов определяли на спектрофотометре Cary 60. Оптическую плотность растворов МС измеряли на ИК Фурье-спектрометре Cary 630. Источником УФ излучения служила лампа Navigator с максимальным излучением $\lambda = 253.7\text{ нм}$ и мощностью 15 Вт. Реактором служил кварцевый стакан объемом 300 мл и диаметром 80 мм, расстояние УФ лампы от поверхности исследуемого раствора составляло 100 мм. Измерение удельной поверхности и объема пор образцов проводилось адсорбцией азота методом БЕТ (на приборе «AccuSorb 2300E» (фирма Micromeritics, США) и адсорбцией паров бензола весовым методом.

Получение композита SiO_2/ZnO со структурой ядро-оболочка осуществляли методом осаждения из растворов силиката натрия и сульфата цинка. Процесс проводили последовательно – осаждение диоксида кремния азотной кислотой, а затем на нем осаждение гидроксида цинка.

Разработаны условия последовательного осаждения SiO_2 и Zn(OH)_2 из растворов $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и ZnSO_4 . Композит SiO_2/ZnO с содержанием 15% ZnO получили термообработкой полученного продукта при $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Для кристаллизации ZnO проводили термообработку образцов при 600°C 2 часа. Из раствора силиката натрия сначала осаждали SiO_2 азотной кислотой; уравнение реакции следующее.



Реакцию проводили в МВ печи Samsung CE1073AR (частота микроволн 2.45 ГГц и выходная мощность 600 Вт) в открытой колбе из пирексового стекла, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Колбу объемом 1 л загружали исходными раствором – 300 мл трисиликата натрия (1М) и добавляли азотную кислоту (25%) до $\text{pH} = 7$, температура реакции $95\text{--}100^\circ\text{C}$, время реакции 30 минут. Получается гелеобразный осадок SiO_2 . Затем, не прекращая перемешивание, добавляли 100 мл 1М раствора сульфата цинка (Zn(SO)_4), хорошо перемешивали 5 минут и добавили раствор гидроксида натрия до значения $\text{pH} = 8$ и держали в МВ печи 30 минут при температуре кипения. Образованный гидроксид цинка оседал на поверхности частиц полученного SiO_2 .



Гидроксид цинка имеет амфотерное свойство, и pH среды при осаждении Zn(OH)_2 гидроксидом натрия играет определенную роль. Расчет количества NaOH очень важно, поскольку его избыток приведет к образованию растворимого цинката натрия (Na_2ZnO_2), а также растворению свежесосажденного SiO_2 вследствие образования силиката натрия. Расчет с учетом произведения

растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$ показывает, что оптимальное значение $pH = 7-8$ для осаждения гидроксида цинка. Полученный осадок композита $\text{SiO}_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ отфильтровали, многократно промывали дистиллированной водой ($70-80^\circ\text{C}$) для удаления ионов Na^+ , SO_4^{2-} и NO_3^- и сушили при $115-120^\circ\text{C}$ (до влажности $10-15\%$). Далее для термоллиза гидроксида цинка (осажденного на поверхности диоксида кремния) с целью получения ZnO проводили термообработку высушенных образцов при температуре $350-400^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. В результате получены образцы SiO_2/ZnO со структурой ядро-оболочка.

Фотокаталитическую активность синтезированных и высушенных, и термообработанных образцов определяли реакцией деградации МС под УФ облучением при различных условиях. Выбор МС обусловлен двумя причинами – он широко применяется в различных областях и, исходя из его структуры, МС может моделировать реакцию разложения органических красителей. Исходная концентрация МС составляла 10 мг/л , количество раствора МС – 100 мл , количество катализатора SiO_2/ZnO – 100 мг , время УФ облучения до 120 мин . Реакцию разложения проводили со свободным доступом воздуха. Для получения гомогенной массы раствор с катализатором перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 минут в темноте и полученную суспензию облучали УФ-лампой (Navigator). Каждые 10 мин брали пробы (около 5 мл), центрифугировали и анализировали. Концентрации МС до и после облучения в присутствии катализатора определяли измерением оптической плотности фугатов при 664 нм .

3. Результаты и обсуждение

Результаты анализов показывают, что синтезирован композит диоксид кремния/оксид цинка, который представляет собой белый, тонкодисперсный порошок. Состав синтезированного продукта по химическому анализу – 12.5% ZnO и 87.5% SiO_2 . На основе РФА (рис.1) установлено, что синтезированный продукт аморфный, а термообработанный при 700°C образец содержит кристаллический оксид цинка JCPDS 74 0534. Образование кристаллического ZnO подтверждается также термогравиметрическим анализом (рис.2b): экзотермический эффект при 705°C .

На термограмме высушенного при 90°C образца (рис.2a) эндотермический

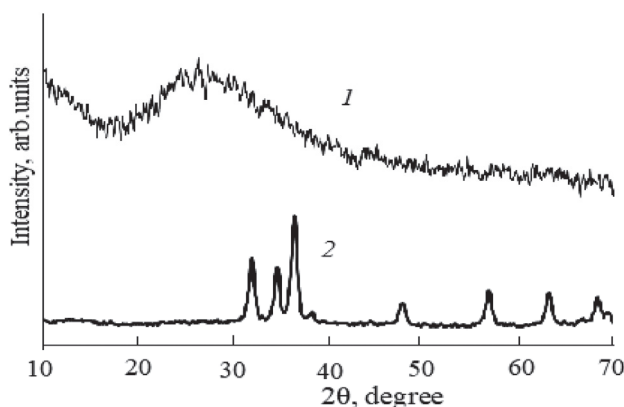


Рис.1. Рентгенограммы синтезированных образцов SiO_2/ZnO : 1 – высушенный при 200°C , 2 – термообработанный при 700°C .

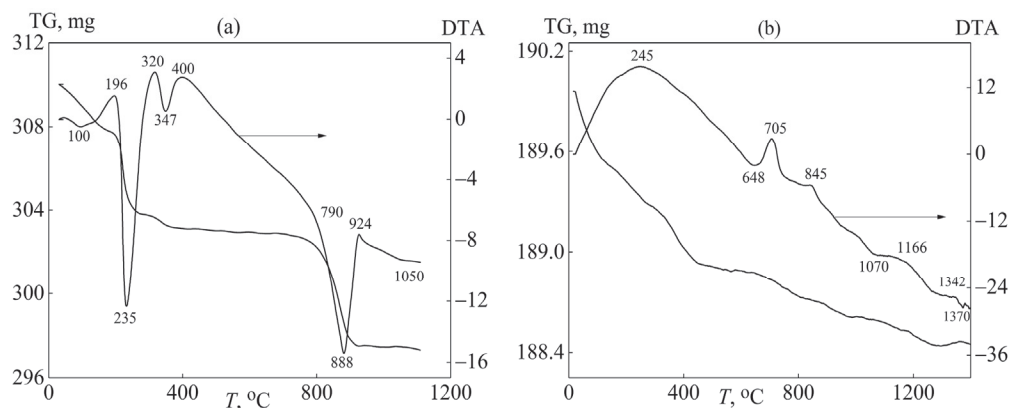


Рис.2. Термограммы синтезированных образцов: (а) Zn(OH)_2 , высушенный при 90°C , и (б) композит SiO_2/ZnO , термообработанный при 350°C .

эффект при 235°C обусловлен термоллизом гидроксида цинка с образованием ZnO , а при 350°C – разложением ZnCO_3 , незначительное количество которого образуется при сушке свежесозданного Zn(OH)_2 . Изменение массы образца (из-за удаления CO_2) при этом составляет 0.9%. Эндотермический эффект при 888°C можно объяснить удалением кислорода из оксида цинка с образованием дефектной структуры ZnO_{1-x} . При температурах $50\text{--}250^\circ\text{C}$ происходит практически полное удаление координационной воды. На термограмме термообработанного при 350°C образца композита наблюдается потеря массы: при нагреве до 450°C потеря составляет около 0.5%, а до 1400°C – 0.74%, что обусловлено удалением связанной воды, гидроксильных групп и кислорода.

Об отсутствии ОН групп выше 600°C показывает также ИК спектр термообработанного образца (рис.3). Сравнение ДТА и РФА показывает, что экзотермический эффект при 705°C обусловлен образованием кристаллического ZnO , а при 845 и 1166°C – образованием новых фаз [24]. Наличие кристаллических фаз видно на рентгенограммах термообработанного при 700°C образца (рис.1, кривая 2). При температурах выше 1350°C происходит сублимация оксида цинка ($2\text{ZnO} = 2\text{Zn} + \text{O}_2$).

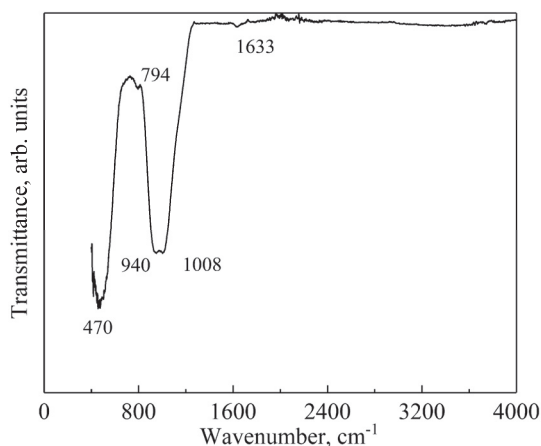


Рис.3. ИК Фурье-спектр композита SiO_2/ZnO . Термообработка при 700°C , 2 час.

ИК спектр поглощения образца, термообработанного при 700°C, показан на рис.3, в котором наблюдаются две полосы поглощения, при этом отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп (3000–3500 см⁻¹). Пики с максимумами при 1040 и 794 см⁻¹ вызваны симметричными и деформационными валентными колебаниями групп Si–O–Si, а максимум при 470 см⁻¹ – валентным колебанием адсорбированной связи Zn–O. Согласно работам [25, 26], такой спектр обнаружен только в спектре порошка ZnO/SiO₂. Полоса поглощения с максимумом при 940 см⁻¹ возможно обусловлена образованием связи Zn–O–Si на границе пленки ZnO–SiO₂ при термообработке образцов. Анализ ИК спектра показывает, что ZnO нанесен на SiO₂. К такому заключению пришли также авторы работ [25, 27].

Электронно-микроскопические (СЭМ) снимки синтезированного композита показывают, что частицы по размерам однородные и имеют сферическую форму

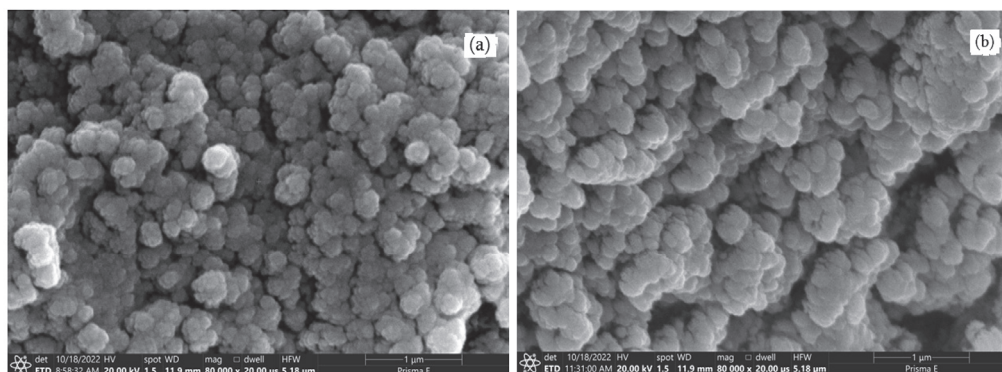


Рис.4. Электронно-микроскопические (СЭМ) снимки синтезированного композита: (а) – исходный и (б) – термообработка при 700°C.

(рис.4). При термообработке образцов частицы растут перпендикулярно к поверхности, приобретая форму удлиненных рисообразных частиц.

Из рентгенограммы по методу Шеррера рассчитаны размеры частиц: при 200°C — 15–20 нм (удельная поверхность $S = 250\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$), при 600°C — 56–60 нм ($S = 60\text{ м}^2/\text{г}$). Эти данные согласуются с результатами СЭМ анализа.

Изучены оптические свойства синтезированного композита. Спектры диффузного отражения и поглощения (функция Кубелки–Мунка $F(R)$) света композитом в области 200–850 нм показаны на рис.5а. Образцы в видимой области спектра обладают высокой отражательной способностью – более 93%. По спектрам поглощения по методу Кубелки–Мунка (рис.5б) в координатах Таука определена ширина запрещенной зоны синтезированного композита. 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 $F(R) = (1-R)^2/2R$, где функция $F(R)$ пропорциональна коэффициенту поглощения. С помощью формулы получен представленный на рис.5б спектр поглощения. На рис.5с,d представлены полученные с помощью спектра диффузного отражения и расчетов кривые зависимости соответственно $(F(R) \times (h\nu))^2$ и $(F(R) \times (h\nu))^{1/2}$ для прямого и непрямого перехода от энергии света $h\nu$, из которых

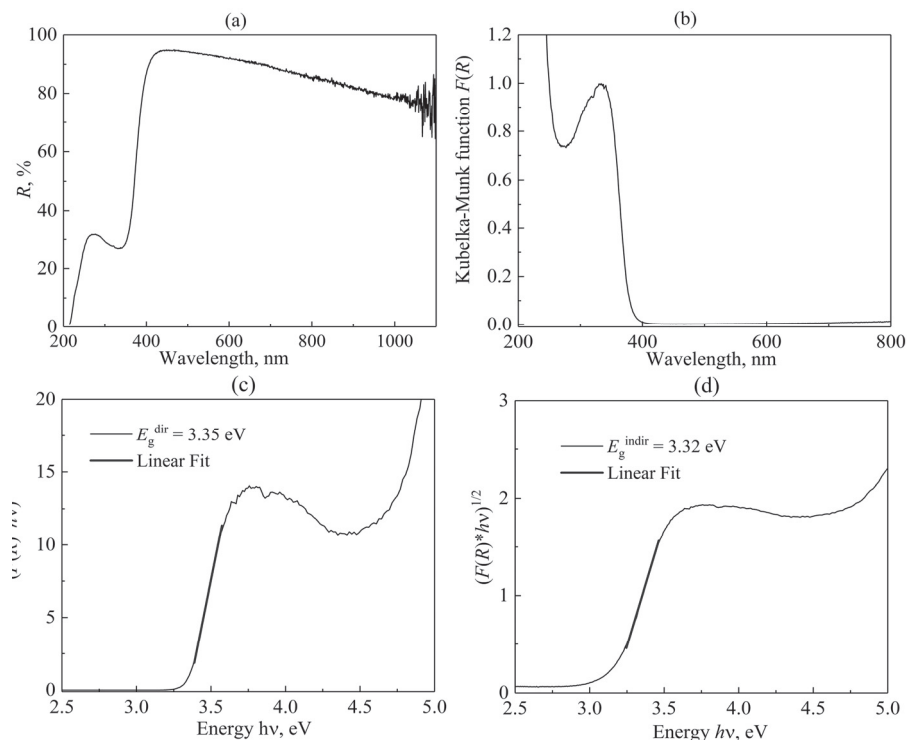


Рис.5. Спектры композита SiO₂/ZnO: (а) диффузного отражения, (б) поглощения (функция Кубелки–Мунка $F(R)$), кривые зависимости (с) $(F(R) \times (h\nu))^2$ и (д) $(F(R) \times (h\nu))^{1/2}$ от энергии $h\nu$ света.

экстраполяцией линейного участка кривой до ее пересечения с осью $h\nu$ определены значения ширины запрещенной зоны в исследуемом образце. Значения энергий запрещенных зон для прямого E_g^{dir} и непрямого перехода E_g^{indir} составляют 3.35 и 3.32 эВ, соответственно. Таким образом, синтезированный нанокompозит SiO₂/ZnO со структурой ядро-оболочка является широкозонным полупроводником.

Результаты показывают, что образцы SiO₂/ZnO активно поглощают УФ часть спектра (вплоть до 400 нм). Степень разложения МС определяли измерением оптической плотности фугатов (растворов МС после центрифугирования) до и после УФ-облучения в присутствии синтезированного катализатора (SiO₂/ZnO). Определена зависимость оптической плотности от концентрации МС в растворе. В исследованном диапазоне она линейная. Значения оптической плотности растворов МС для различных длин волн при различных экспозициях УФ-облучения представлены на рис.6.

Кинетические кривые деградации МС без катализатора и в присутствии катализатора представлены на рис.7. Приведены значения оптической плотности в зависимости от времени УФ облучения на длине волны 664 нм, поскольку МС максимально поглощает волны длиной 664 нм (рис.6).

Как видно из рис.7, количество МС резко уменьшается в течение 10 минут в результате адсорбции и фотокатализа. Изучена кинетика адсорбции и десорбции

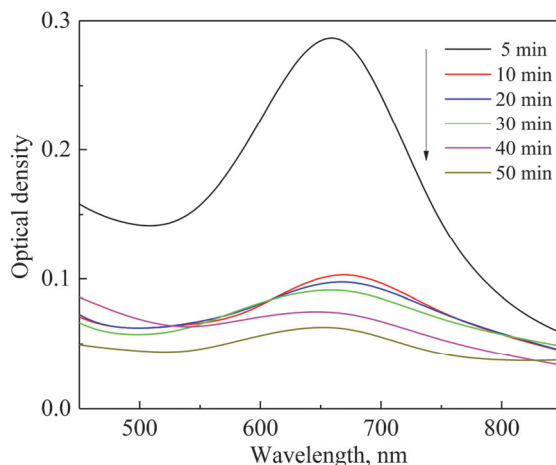


Рис.6. Оптическая плотность раствора МС после фотокаталитической деградации при различных длинах волн. Исходная концентрация МС – 10 мг/л.

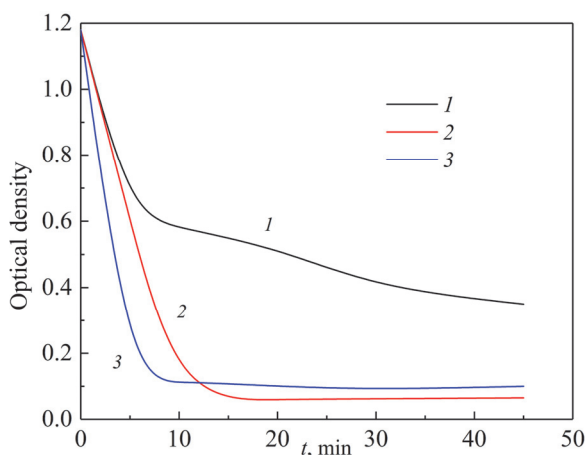


Рис.7. Зависимость оптической плотности раствора МС от времени УФ-облучения: 1 – без катализатора и 2, 3 – с катализатором (2 – исходный, 3 – термообработанный при 700°C, 2 час).

на катализаторе без облучения. При этом равновесное количество адсорбированного МС из раствора составляло 10–15%. При облучении происходит полное разложение адсорбированного МС за 40–50 мин, о чем можно судить по факту исчезновения окраски МС с поверхности катализатора. Полученные результаты показывают, что композит SiO_2/ZnO , синтезированный МВ методом, обладает высокой фотокаталитической активностью. Степень разложения МС составляет 94–96%.

Процесс гетерогенного фотокаталитического разложения вещества в водной среде можно условно разделить на следующие этапы: перенос вещества из водной среды на поверхность фотокатализатора; адсорбция вещества; фотокаталитическое разложение адсорбированного вещества; десорбция и удаление продуктов разложения с поверхности фотокатализатора.

В работе [28] исследованы спектры поглощения МС, адсорбированного на

различных глинах с разной кислотностью в видимой области. МС в водном растворе имеет формы МСН^{2+} , $(\text{МС}^+)_2$, $(\text{МС}^+)_3$, МС^+ . Показано, что формой, имеющей максимум поглощения 670 нм, являются формы МС^0 и МС^+ . На основании этого можно предположить, что МС на поверхности катализатора находится либо в форме нейтрального МС^0 , либо в форме МС^+ . Наши измерения точки нулевого заряда поверхности по методу [29, 30] показали, что поверхность синтезированного композита имеет слабую щёлочность: $pH = 7.6$. На такой поверхности возможно взаимодействие МС с щелочными центрами оксида цинка. Таким образом, МС на поверхности находится в форме МС^0 и МС^+ .

Механизм фотокаталитической дегратации МС на поверхности оксида цинка можно интерпретировать классической схемой, известной в литературе: поглощение кванта света оксидом цинка приводит к переходу валентных электронов в зону проводимости – образуется пара электрон-дырка внутри фотокатализатора. Диффундирующие к поверхности изнутри катализатора фотоиндуцированные электроны захватываются молекулами кислорода, адсорбированные на поверхности ZnO с последующим образованием радикалов $\cdot\text{O}_2$. Образованные высокоактивные радикалы $\cdot\text{O}_2$ окисляют адсорбированных на поверхности фотокатализатора МС с образованием промежуточных соединений, которые, разлагаясь, образуют неорганические соединения. На процесс фотокаталитического окисления МС влияет образование и рекомбинация электронно-дырочной пары. Вакансии кислорода оксида цинка, с одной стороны, могут препятствовать рекомбинации фотоиндуцированных электронов и дырок, с другой – способствовать адсорбции O_2 на поверхности катализатора. Когда частицы наноразмерные, тогда перемещение носителей заряда изнутри к поверхности становится легче, что способствует окислительно-восстановительной реакции. Структура ядро-оболочка обеспечивает получение катализатора не только с развитой удельной поверхностью, что снижает вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар, но также механически прочной тонкослойной оболочки катализатора. Следовательно, достигается эффективное фотокаталитическое действие: наноразмерные и тонкослойные полупроводники обладают более высокой фотокаталитической способностью. Измерения фотокаталитической активности образцов, синтезированных в условиях МВ нагрева, подтверждают высокую каталитическую активность синтезированного композита SiO_2/ZnO со структурой ядро-оболочка.

4. Заключение

Разработан новый МВ одностадийный метод синтеза композитов со структурой ядро (SiO_2)-оболочка (ZnO) с фотокаталитической активностью. Впервые МВ методом синтезирован фотокатализатор из растворов солей цинка и чистого жидкого стекла, полученного из горных пород. Установлено, что гидротермально-микроволновой метод ускоряет процесс получения композита оксид кремния/оксид цинка в 3–5 раз в сравнении с известными традиционными методами. Высокая скорость МВ процессов способствует тому, что частицы диоксида кремния, полученные из жидкого стекла на первой стадии, не укрупняются, сохраняя относительно большую площадь поверхности, на которой из жидкой

фазы осаждается гидроксид цинка. Оксид цинка получен разложением гидроксида в результате термической обработки. Быстрый микроволновый нагрев по всему объему реакционной среды приводит к образованию однородных нанодисперсных частиц композита со структурой ядро-оболочка.

Исследования фотокаталитической деградации МС показали, что синтезированный композит SiO_2/ZnO обладает высокой фотокаталитической активностью в УФ области спектра.

Исследования проводились при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения в рамках научного проекта № 21Т-1Д146 «Микроволновой синтез композитов с фотокаталитическими свойствами».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук.** Введение в гетерогенный фотокатализ. Санкт-Петербург, СПбГУ, 303 (1999).
2. **И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин.** Каталическая химия. Часть 1. Основы катализа. Москва, МГУ, 112 (2014).
3. **M.F.A. Messih, A.E. Shalan, M.F. Sanad, A. Ahmed.** J. Materials Science: Materials in Electronics, **30**, 14291 (2019).
4. **K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan.** Water Research., **88**, 428 (2016).
5. **A. Di Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri.** Materials Science in Semiconductor Processing, **69**, 44 (2017).
6. **R. Shidpour, A. Simchi, F. Ghanbari, M. Vossoughi.** Applied Catalysis A: General, **472**, 198 (2014).
7. **А.А. Ульяновская, И.Н. Леонтьев, Н.В. Смирнова.** Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона», №4 (2017).
8. **W. Zhang, K. Yanagisawa.** Chemistry of Materials, **19**, 2329 (2007).
9. **A.M. Ali, A.A. Ismail, R. Najmye, A. Al-Hajryc.** J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **275**, 37 (2014).
10. **А.С. Божинова, Н.В. Канева, И.Е. Кононова, С.С. Налимова, Ш.А. Сюлейман, К.И. Папазова, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников, Е.И. Теруков.** Физика и техника полупроводников, **47**, 1662 (2013).
11. **V.V. Baghrmryan, A.A. Sargsyan, N.V. Gurgenyanyan, A.A. Sargsyan, N.B. Knyazyan, V.V. Arutyunyan, E.M. Aleksanyan, N.E. Grigoryan, A.A. Sahaakyan.** Theoretic. Found. Chem. Engineering, **49**, 897 (2018).
12. **V.V. Baghrmryan, A.A. Sargsyan, N.B. Knyazyan, V.V. Harutyunyan, A.H. Badalyan, N.E. Grigoryan, A. Aprahamianc, K.V. Manukyan.** Ceramics International., **46**, 4992 (2020).
13. **H. Brittany.** Microwave Synthesis. CEM publishing, 296 (2002).
14. **A.K. Mandal, R. Sen.** Materials and Manufacturing Processes, **32**, 1 (2017).
15. **A.A. Sargsyan, V.V. Bagramyan, N.B. Knyazyan, R.K. Ovsepyan, N.R. Agamalyan, G.R. Badalyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 360 (2020).
16. **В.В. Баграмян, А.А. Саргсян, Н.Б. Князян, А.А. Казарян, Т.В. Григорян.** Химический журнал Армении, **74**, 191(2021).

17. **В.В. Баграмян, А.А. Саргсян, А.А. Казарян.** Химический журнал Армении, **75**, 7 (2022).
18. **N.M. Bahadur, F. Chowdhury, Md. Obaidullah, Md. Sh. Hossain, R. Rashid, Y. Akter, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki.** J. Nanomaterials, Article ID 6368789, 11 pages (2019).
19. **T. Jiang, X. Wang, J. Zhou, D. Chen, Z. Zhao.** Nanoscale, **8**, 4908 (2016).
20. **F. Weis, M. Seipenbsch, G. Kasper.** Materials, **8**, 966 (2015).
21. **J. Zheng, Z.Q. Liu, X.S. Zhao, M. Liu, X. Liu, W. Chu.** Nanotechnology, **23**, 165601 (2012).
22. **A. Bershtein, V.M. Gun'ko, L.M. Egorova, N.V. Guzenko, E.M. Pakhlov, V.A. Ryzhov, V.I. Zarko.** Langmuir, **26**, 10968 (2010).
23. **В.В. Баграмян, А.А. Саргсян.** Химический журнал Армении, **73**, 176 (2020).
24. **А.С. Бурдина, К.И. Гагарина, А.А. Габов, А.А. Миронова.** Прикладная фотоника, **5**, 22 (2018).
25. **A. Duran, C. Sema, V. Fornes, et al.,** J. Non-Crystalline Solids, **82**, 69 (1986).
26. **H.L. Xia, F.Q. Tang.** J. Phys Chem. B, **107**, 9175 (2003).
27. **N.A. Galedari, M. Rahmani, M. Tashihi.** Environ. Sci. Pollution Res., **24**, 12655 (2017).
28. **J. Cenens, R.A. Schoonheydt.** Clays and Clay Minerals, **36**, 214 (1988).
29. **E. Cristiano, Y.-J. Hu, M. Siegfried, D. Kaplan, H. Nitsch.** Clays and Clay Mineral, **5**, 107 (2011).
30. **W.-F. Tan, S.-J. Lu, F. Liu, X.-H. Feng, J.-Z. He, L.K. Koopal.** Soil Science, **173**, 277 (2008).

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF SiO₂/ZnO PHOTOCATALYST WITH CORE-SHELL STRUCTURE

A.A. SARGSYAN, R.A. MNATSAKANYAN, T.V. GRIGORYAN,
A.A. KAZARYAN, A.A. PETROSYAN, V.V. HARUTYUNYAN,
A.O. BADALYAN, N.R. AGHAMALYAN, V.V. BAGHRAMYAN

SiO₂/ZnO nanocomposite with a core-shell structure for photocatalysis from water-soluble zinc salts and sodium silicate was synthesized using the hydrothermal-microwave method. The physicochemical properties of the synthesized SiO₂/ZnO were studied and its photocatalytic activity was tested. The band gaps of the heat-treated composite E_g^{dir} and E_g^{indir} are 3.35 and 3.32 eV. The photocatalytic activity of the resulting SiO₂/ZnO was determined by the decomposition reaction of methylene blue under UV irradiation. The conversion of methylene blue was determined by optical method. The resulting SiO₂/ZnO has high photocatalytic activity. The conducted studies showed the effectiveness of microwave synthesis of SiO₂/ZnO with a core-shell structure in comparison with traditional methods.