Известия НАН Армении, Физика, т.59, №1, с.87–94 (2024) УДК 539; 535 DOI:10.54503/0002-3035-2024-59.1-87

### ОПТИЧЕСКАЯ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ НАТУРАЛЬНОГО ЦЕОЛИТА, АКТИВИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦИНКА И СЕРЕБРОМ

# Н.Р. АГАМАЛЯН<sup>1\*</sup>, А.Т. ГЮЛАСАРЯН<sup>1</sup>, Е.А. КАФАДАРЯН<sup>1</sup>, М.Н. НЕРСИСЯН<sup>1</sup>, А.А. САРГСЯН<sup>2</sup>, В.В. БАГРАМЯН<sup>2</sup>

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

\*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 19 марта 2024 г.)

Исследованы образцы натурального цеолита из месторождения Нор-Кохб (Армения), активированного оксидом цинка (30% ZnO) и серебром (30% ZnO + 5% Ag), в процессе химической и термической обработки микроволновым и традиционным методами. Ранее было показано, что процесс микроволновой обработки протекает в 3 раза быстрее, чем при традиционном способе. Рентгенодифракционный анализ показывает наличие в исследуемых образцах цеолита в виде клиноптилолита и оксида цинка. По результатам оптической и ЭПРспектроскопии выявлено наличие ионов Fe<sup>3+</sup> в (каркасных и внекаркасных позициях цеолита) исследуемых образцах. Изучение спектров диффузного отражения показало, что в цеолите, который является широкозонным материалом (ширина запрещенной зоны 4.14 эВ), при активировании 30% ZnO ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.38 эВ, а при дополнительном активировании серебром (30% ZnO + 5% Ag) ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.31 эВ. Изучена фотокаталитическая активность натурального цеолита, активированного оксидом цинка (30% ZnO) и серебром (30% ZnO + 5% Ag), по реакции разложения метиленового синего при УФ-облучении.

#### 1. Введение

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. [1].

Использование неорганических наночастиц в качестве фотокатализаторов часто сопровождается рядом недостатков, а именно их агломерацией,

приводящей к уменьшению площади поверхности и, как следствие, фотокаталитического потенциала. Эффективным путем решения этих проблем является внедрение фотокатализаторов на различные носители, такие как стекло, углеродистые вещества, цеолиты, керамика, полимеры и др. Исследования показали, что активными фотокатализаторами являются полупроводниковые оксиды (оксиды железа, титана, цинка). Оксид цинка является широкозонным полупроводником и благодаря высокой фоточувствительности, низкому значению коэффициента отражения в УФ области, термической стабильности и механической прочности является перспективным материалом для создания фотокатализаторов [1–5].

В связи с возрастающим спросом на дешевые и эффективные фотокатализаторы становится актуальным создание новых композитов с фотокаталитической активностью. Целью настоящей работы является исследование методами рентгеновской дифракции, оптической и ЭПР-спектроскопии натуральных химически и термически модифицированных цеолитов, активированных оксидом цинка и серебром, в качестве ФК.

#### 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 [2]. Условия синтеза: частота микроволн – 2.45 ГГц, мощность микроволновой печи 600 Вт. Химический состав натурального цеолита из Кохба, а также подвергнутого микроволновой и традиционной обработке (в мас%) приведен в нашей прежней работе [6]. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили порошковым методом на дифрактометре URD-63 с излучением Си*К*а.

Фотокаталитическую активность цеолитов, активированных оксидом цинка (30% ZnO) и серебром (30% ZnO + 5% Ag), определяли реакцией деградации метиленового синего (MC) под УФ излучением при различных условиях. Исходная концентрация MC составляла 10 мг/л, количество раствора MC – 100 мл, количество катализатора – 100 мг, время УФ излучения от 5 до 45 мин. Для реакции разложения использовали кварцевый реактор. Для гомогенизации раствор с фотокатализатором перемешивали магнитной мешалкой в темноте в течение 30 минут и эту суспензию облучали УФ-излучением лампы (ПРК-4) на расстоянии 10 см от УФ источника. Каждые 5, 10, 20, 30, 45 мин брали пробы (около 5 мл), фильтровали и анализировали. Концентрацию MC до и после УФ облучения в присутствии синтезированного фотокатализатора, определяли измерением оптической плотности растворов MC.

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 85К 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 Х), 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-typezeolite) [3, 7, 8]. Природный цеолит подвергали предварительной механической обработке путем измельчения гранул в ступке и просеивания. Затем порошок натурального цеолита очищали 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 цеолита 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%.

Рентгеновский дифракции анализ, проведенный в работе [9], в которой исследовался цеолит из месторождения Нор-Кохб, показал, что образцы цеолита состоят примерно на 80–90% из клиноптилолита. На рис.1 показаны XRDспектры исследуемых порошкообразных образцов активированного оксидом цинка (30% ZnO) и серебром (30% ZnO + 5% Ag) натурального цеолита до обработки и после обработки микроволновым и традиционным способами, в которых видны характерные рефлексы для натурального цеолита на ~22.5, ~26.7 и ~30.1 градусов и оксида цинка (остальные пики).

Оптические свойства натурального цеолита были получены посредством спектроскопии диффузного отражения в УФ–видимом диапазоне в области длин волн 225–800 нм (рис.2а). Коэффициент отражения натурального цеолита, активированного 30% ZnO, ~75% в области видимого света (выше, чем для неактивированного ~55% [6]) с резким снижением в УФ-диапазоне, а для цеолита с 30% ZnO + 5% Ад максимум отражения составляет ~60% в видимой области с плавным снижением в УФ-диапазоне. В спектрах поглощения (рис.2b), пересчитанным из спектров диффузного отражения по формуле Кубелки–Мунка F(R), все



Рис.1. XRD картина порошкообразных образцов натурального цеолита, активированного оксидом цинка (a, b) (30% ZnO) и (c, d) серебром (30% ZnO + 5% Ag), после обработки (a, c) традиционным и (b, d) микроволновым способами.

образцы демонстрируют интенсивную двойную полосу поглощения с максимумами на длинах волн ~260 и ~350 нм, из которых первый является характерным пиком поглощения для цеолитов. Эта полоса поглощения в коротковолновой области присуща различным типам цеолитов, и, вероятно, возникает в результате переноса заряда кислорода на катионы A1<sup>3+</sup>. Второй максимум определяется краем фундаментального поглощения оксида цинка, в котором могут также участвовать ионы железа. О наличии железа свидетельствуют результаты химического анализа для неактивированного примесями цеолита [6], а также данные



Рис.2. Спектры (а) диффузного отражения (R) и (b) поглощения (функция Кубелки–Мунка F(R)) порошкообразных образцов цеолита: 1, 2 – активированного 30% ZnO и 3, 4 – 30% ZnO + 5% Ag, обработанных микроволновым (2, 4) и традиционным (1, 3) способами.

ЭПР спектроскопии (см. ниже). В работе [10] при изучении натурального цеолита (клиноптилолита) и модифицированного железом в спектрах поглощения первую полосу связывают с переносом заряда кислорода на катионы  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации, а вторую – с наличием внекаркасных олигомеров  $FeO_x$ . За полосу, край которой виден на длинноволновом участке спектра, по-видимому, ответственны ионы  $Fe^{2+}$ , 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 α. С помощью формулы (1) получено представленное на рис.2b поглощение.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  материала может быть легко получена путем экстраполяции линейной части до пересечения зависимости  $(\alpha hv)^{1/n}$  от hv с осью энергии hv падающего света:

$$F(R) \times hv = A(hv - E_a)^n \tag{2}$$

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.3 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 цеолита, активированного оксидом цинка (30% ZnO) и серебром (30% ZnO + 5% Ag), после обработки микроволновым и традиционным способами. Неактивированный натуральный цеолит является широкозонным материалом с шириной запрещенной зоны ~4.14 эВ [6]. Активирование натурального цеолита 30%ZnO (ширина запрещенной зоны оксидом цинка ~3.3 эВ) приводит к сужению запрещенной зоны до ~3.38 эВ, а активирование серебром (30% ZnO + 5% Ag) уменьшает запрещенную зону до ~3.31 эВ.



Рис.3. Кривые зависимости  $(F(R) hv)^2$  от энергии света hv для образцов натурального цеолита: 1, 2 – активированного 30% ZnO и 3, 4 – 30% ZnO + 5% Ag, обработанных микроволновым (2, 4) и традиционным (1, 3) способами.



Рис.4. ЭПР-спектры образцов цеолита, полученные в парах жидкого азота (85К): 1, 2 – активированного 30% ZnO и 3, 4 - 30% ZnO + 5% Ag, обработанных микроволновым (2, 4) и традиционным (1, 3) способами.

На рис.4 представлены полученные в парах жидкого азота (85К) спектры ЭПР образцов цеолита, активированного 30% ZnO (кривые 1, 2) и 30% ZnO + 5% Ag (кривые 3, 4), полученные микроволновым и традиционным способами (кривые 2, 4 и 1, 3, соответственно). Асимметричный сигнал в диапазоне от 1000 до 2500 Гс с центром  $g \approx 4.3$ , присутствующий на всех кривых, приписывается к ионам Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении в каркасных и внекаркасных позициях. Узкий пик с  $g \approx 2$  в области частоты 3300 Гс, наблюдаемый нами здесь для образцов цеолита, активированного 30% ZnO и ранее [6] для образцов цеолита без оксида цинка, отсутствует в образцах цеолита, активированного 30% ZnO + 5% Ag. Происхождение этого узкого сигнала связывается с наличием немостиковых кислородных дырочных центров NBOHC. Они являются типичным дефектом в многокомпонентных силикатных стеклах [11, 12].

Значения оптической плотности растворов МС для различных длин волн при различных экспозициях УФ-облучения представлены на рис.5. Результаты показывают, что образцы синтезированного катализатора активно поглощают УФ часть спектра (вплоть до 400 нм). Степень разложения МС определяли измерением оптической плотности растворов МС в зависимости от времени УФ



Рис.5. Спектральная зависимость оптической плотности раствора MC как результат фотокаталитической деградации для (а) цеолита, активированного 30% ZnO и (b) 30% ZnO + 5% Ag.

облучения в присутствии цеолита, активированного 30% ZnO и 30% ZnO + 5% Ag. Как видно из рисунка, оптическая плотность резко уменьшается результате адсорбции и фотокатализа в течение 30 минут для цеолита, активированного 30% ZnO + 5% Ag, и в течение 45 минут для цеолита, активированного 30% ZnO.

#### 4. Заключение

Методами рентгеновской дифракции, оптической и ЭПР-спектроскопии исследованы природные цеолиты из месторождения Нор-Кохб (Армения), активированные 30% ZnO и 30% ZnO + 5% Ag, а также химически и термически модифицированные микроволновым и традиционным методами. Показано, что при микроволновой обработке процесс протекал в 3 раза быстрее, чем при традиционной. Рентгено-дифракционный анализ показывает наличие в исследуемых образцах цеолита в виде клиноптилолита и оксида цинка. Результаты оптической и ЭПР-спектроскопии выявили наличие ионов Fe<sup>3+</sup> в каркасных и внекаркасных позициях. Изучение спектров диффузного отражения показало, что в цеолите, который является широкозонным материалом (ширина запрещенной зоны 4.14 эВ), при активировании 30% ZnO ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.38 эВ, а при дополнительном активировании серебром (30% ZnO + 5% Ag) ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.31 эВ. Изучена фотокаталитическая активность натурального цеолита, активированного оксидом цинка (30% ZnO) и серебром (30% ZnO + 5% Ag), по реакции разложения метиленового синего при УФ-облучении.

Таким образом, соединение свойств цеолитов (кристаллических минералов природного происхождения с каркасной структурой) при активировании их с оксидом цинка и серебром может быть перспективным для создания дешевых и эффективных фотокатализаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научных проектов №21Т-2F024 «Исследование полупрозрачных темносерых обсидианов из армянских месторождений под воздействием гамма-облучения» и №21Т-1D146 «Микроволновый синтез композиционных материалов с фотокаталитическими свойствами».

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. 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).
- 3. D. Moraetis, G.E. Christidis, V. Perdikatsis. American Mineralogist, 92, 1714 (2007).
- 4. K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho. J. Alloys and Compounds, 727, 792 (2017).
- M. Ahmad, I. Ahmad, E. Ahmed, M.S. Akhtar, N.R. Khalid. J. Molecular Liquids, 311, 113326 (2020).
- N.R. Aghamalyan, G.R. Badalyan, A.T. Gyulasaryan, M.N. Nersisyan, G.N. Chilingaryan, A.S. Saakov, A.A. Sargsyan, V.V. Baghramyan. J. Contemp. Phys., 57, 370 (2022).
- 7. 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).
- 9. 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).
- 11. 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).

## OPTICAL AND EPR SPECTROSCOPY OF MICROWAVE-MODIFIED NATURAL ZEOLITE ACTIVATED WITH ZINC OXIDE AND SILVER

### N.R. AGHAMALYAN, H.T. GYULASARYAN, E.A. KAFADARYAN, M.N. NERSISYAN, A.A. SARGSYAN, V.V. BAGHRAMYAN

Samples of natural zeolite from the Nor-Kokhb deposit (Armenia), activated with zinc oxide (30% ZnO) and silver (30% ZnO + 5% Ag), were studied during chemical and thermal treatment by microwave and traditional methods. It was previously shown that the microwave processing process is 3 times faster than with the traditional method. X-ray diffraction analysis shows the presence of zeolite in the form of clinoptilolite and zinc oxide in the studied samples. Based on the results of optical and EPR spectroscopy, the presence of Fe<sup>3+</sup> ions in the (framework and extra-framework positions of the zeolite) of the studied samples was revealed. The study of diffuse reflectance spectra showed that in zeolite, which is a wide-gap material (band gap 4.14 eV), with activation of 30% ZnO the band gap decreases to 3.38 eV, and with additional activation with silver (30% ZnO + 5% Ag) the bandgap decreases to 3.31 eV. The photocatalytic activity of natural zeolite activated with zinc oxide (30% ZnO) and silver (30% ZnO + 5% Ag) was studied according to the decomposition reaction of methylene blue under UV irradiation.