

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСИЛИКАТА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

А.А. САРГСЯН¹, Т.С. АЗАТЯН^{1*}, Е.М. АЛЕКСАНИЯН², Н.Б. КНЯЗЯН¹,
Т.В. ГРИГОРЯН¹, А.А. КАЗАРЯН¹, А.А. ПЕТРОСЯН¹, В.В. АРУТЮНЯН²,
А.О. БАДАЛЯН², С.С. ПИРУМОВ³, В.В. БАГРАМЯН¹

¹Институт общей и неорганической химии им М.Г. Манвеляна
НАН РА, Ереван, Армения

²Национальная научная лаборатория имени А.Алиханяна,
Ереванский физический институт, Ереван, Армения

³Институт химической физики им А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван, Армения

*e-mail: tatiana.azatian@gmail.com

(Поступила в редакцию 10 октября 2025 г.)

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза метасиликата кадмия из водорастворимых соединений кадмия и силиката натрия, показана эффективность данного метода по сравнению с традиционным нагревом. Синтезированный продукт, метасиликат кадмия, является нанодисперсным порошком, имеет высокую фотокаталитическую активность и радиационную стойкость. Физико-химические характеристики синтезированного метасиликата кадмия были исследованы методами дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа, UV–VIS и ИК-спектроскопии, а также электронной микроскопии. Результаты показали, что ширина запрещённой зоны (E_g) полученного порошка в зависимости от температуры обработки и воздействия протонного облучения, изменяется в пределах 5.06–5.46 эВ. Полученный предложенным методом материал может применяться в качестве диэлектрика, фотокатализатора и для защиты от ионизирующего излучения.

1. Введение

Большой интерес к силикатам кадмия обусловлен их ценными физико-химическими свойствами. Силикаты кадмия, благодаря своим специфическим свойствам, в настоящее время получили широкое применение: для получения оптического стекла, ИК-прозрачных стекол, электронных компонентов и защитного материала для гамма-излучения в качестве основы оптических преобразователей [1–3]; в последнее время используется в качестве эффективных люминесцентных материалов [4–8]. Синтезированная наноструктура Cd_2SiO_4 с оптимизированными размерами и морфологией, а также нанокompозит Cd_2SiO_4 /графен впервые предложены в качестве электрохимического материала для хранения водорода [9].

Одна из важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения – разработка новых методов синтеза веществ, позволяющих снизить

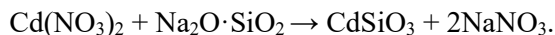
энергозатраты и сократить время получения целевых конечных продуктов. К таким перспективным методам относится гидротермально-микроволновый (ГТМВ) метод синтеза материалов, в том числе и при синтезе силикатов кадмия. Микроволновый (МВ) синтез метасиликата кадмия из водных растворов силиката натрия и растворимых солей кадмия наиболее перспективен, прост в осуществлении и экономичен в сравнении с известными, как традиционными, так и методами сжигания, осаждения и золь-гель методами [4–16]. МВ синтез – эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса [17–22]. Концентрация энергии микроволн может быть использована также при термообработке синтезированных продуктов, где высокая степень упаковки структурных мотивов может быть достигнута в короткие времена, сохраняя размеры зерен в нанопределах.

Цель работы – разработка ГТМВ метода синтеза метасиликата кадмия из водных растворов и исследование радиационно-оптических и фотокаталитических свойств синтезированных материалов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение метасиликата кадмия

Для синтеза использовали нитрат кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ марки х. ч. и очищенный от красящих примесей раствор метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, который был получен ГТМВ обработкой кремнезёмсодержащих горных пород. Очистку силикатного раствора от красящих примесей (соединений железа и др.) осуществляли способом, разработанным нами [17]. Концентрации исходных водных растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ составляли 0.5 моль/л. Количества исходных реагентов рассчитаны согласно реакции:



Синтез метасиликата кадмия осуществляли в микроволновой печи (CE1073AR, Samsung) в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Условия синтеза: частота микроволн 2.45 ГГц, температура 95–100°C, давление атмосферное, время 30 мин. Синтез осуществляли взаимодействием растворов нитрата кадмия и метасиликата натрия, поддерживая pH среды 7.0. После выдержки 30 мин осадок фильтровали и тщательно отмывали от ионов Na^+ и NO_3^- горячей водой путем репульсации, после чего высушивали при температуре 100°C. После сушки проводили термообработку метасиликата кадмия в электрической печи (LHT 08/17, Nabertherm) при различных температурах в течение двух часов. Для установления образовавшихся фаз проведены рентгенофазовые анализы (РФА) термообработанных образцов.

2.2. Методы анализа

Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотоколориметрическим, пламенно-фотометрическим). РФА проводили порошковым методом на

дифрактометре URD 63, с источником излучения $\text{CuK}\alpha$. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы – на приборе Дериватограф Q 1500. Диффузное отражение CdSiO_3 и оптическую плотность растворов метиленового синего (МС) определяли на спектрометре Cary 60, оснащённом интегрирующей насадкой DRA Barrelino. ИК-спектры пропускания образцов в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ измерялись на спектрометре Cary 630. Микроструктуру образцов изучали электронно-микроскопическим анализом на приборе SEM Magellan 400 (FEI). Радиационную стойкость образцов изучали в условиях облучения протонами, которое проводилось в Центре производства радиоизотопов (Ереван, Армения) с использованием Циклотрона С-18. Фотокаталитическую активность метасиликата кадмия определяли реакцией деградации МС под УФ облучением. Исходная концентрация МС составляла 10 мг/л, количество раствора МС 100 мл, количество катализатора 100 мг, время УФ облучения 10–60 мин. Реакцию разложения проводили со свободным доступом воздуха. Для получения гомогенной массы раствор с катализатором перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин в темноте и полученную суспензию облучали УФ-лампой Navigator. Каждые 10 мин брали пробы (около 2 мл), центрифугировали и анализировали. Концентрацию МС до и после облучения в присутствии катализатора определяли измерением оптической плотности центрифугата при 664 нм, при максимальном поглощении излучения. Определение концентрации МС производилось на основе экспериментальной калибровочной прямой.

3. Результаты и их обсуждение

Химический анализ показал, что состав полученного метасиликата кадмия соответствует формуле $\text{CdSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, влажность 68–70%, а после сушки 8–10% и представляет собой белый, после сушки частично закристаллизованный тонкодисперсный порошок.

Результаты термического анализа высушенных образцов $\text{CdSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис.1. Эндотермические эффекты обусловлены постепенным удалением воды. Широкий температурный интервал удаления воды указывает на

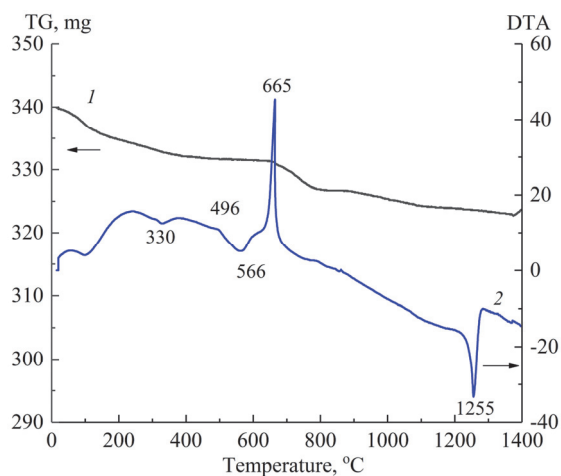


Рис.1. Дифференциально-термические кривые образца $\text{CdSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:
1 – ТГ и 2 – ДТА.

то, что вода в синтезированных гидросиликатах находится в структурно неэквивалентных позициях. Как видно из приведённой термограммы, в режиме непрерывного повышения температуры до 800°C исследуемый образец теряет абсорбированную воду, что приводит к перестройке структуры. Анализ кривых потерь массы образцов указывает на то, что структурно связанная вода удаляется при более высоких температурах. Потеря массы образца вследствие удаления ОН групп происходит до температуры 1300°C. Экзоэффект при 665°C обусловлен твёрдофазным превращением, т.е. кристаллизацией образца. При 1255°C силикат кадмия плавится (эндотермический эффект).

Чтобы оценить влияние термообработки на структуру метасиликата кадмия, проведена двухчасовая термообработка при температурах 100, 650, 900°C. На рис.2 показаны рентгенограммы этих образцов.

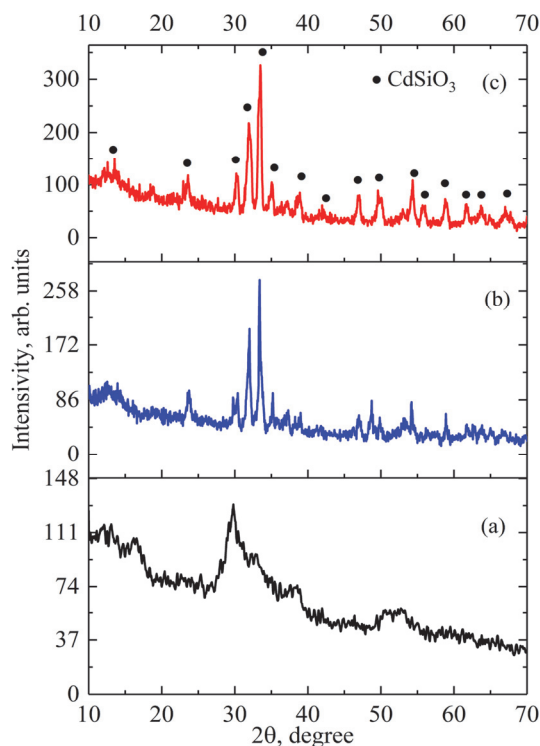


Рис.2. Рентгенограммы метасиликата кадмия, синтезированного МВ методом и термообработанного в течении 2 ч при температурах (а) 100, (b) 650, (c) 900°C.

В образце, термообработанном при 100°C наблюдается преобладание аморфной фазы. С ростом температуры обработки вырисовывается кристаллическая фаза: так при 650 и 900°C образцы имеют одинаковый кристаллический состав CdSiO_3 (JCPDS: 35–0810). Различие интенсивностей рентгенограмм (рис.2b и 2c) обусловлено неполной кристаллизацией силиката кадмия при 650°C.

На рис.3 показаны ИК спектры образцов метасиликата кадмия, обработанных при температуре 100°C (кривая 1) и 900°C (кривая 2). Полосы поглощения при 3528 и 1625 см^{-1} обусловлены модами валентных и

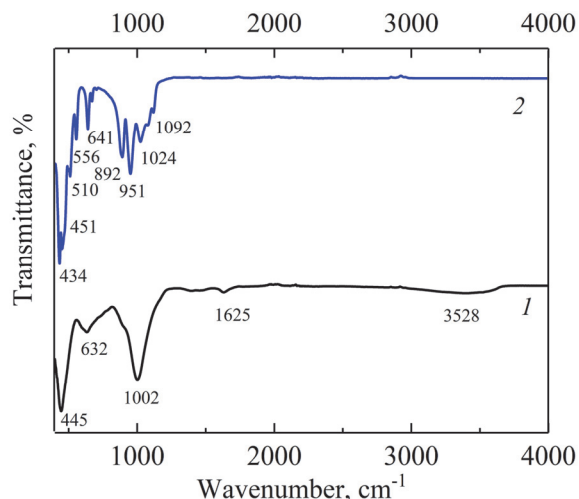


Рис.3. ИК спектры метасиликата кадмия, термообработанного в течении 2 ч при температурах 100 (кривая 1) и 900°C (кривая 2).

деформационных колебаний ОН групп воды соответственно; полосы 1024 и 1092 см^{-1} обусловлены асимметричным валентным колебанием связи Si–O–Si и колебанием растяжения связи Si–O. Пики при 434, 451, 510, 556 и 641 см^{-1} являются характерными для деформационных колебаний мостиков Si–O–Si. Полоса поглощения с максимумом 1002 см^{-1} на аморфном образце (кривая 1) приписывается связи Si–O, которая существует в метасиликатной группе SiO_3^{2-} . В кристаллическом образце перемещение пика в низкочастотную область 892 и 951 см^{-1} (кривая 2) обусловлено ослаблением связи Si–O вследствие образования более прочной связи O–Cd в метасиликате CdSiO_3 .

Полученные сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) снимки (рис.4) синтезированного материала показывают, что частицы по размерам однородные и имеют сферическую форму (рис.4а). С ростом температуры обработки образцов частицы растут перпендикулярно к поверхности, приобретая удлинённую форму (рис.4б).

Из рентгенограммы по методу Шеррера рассчитаны размеры частиц: при

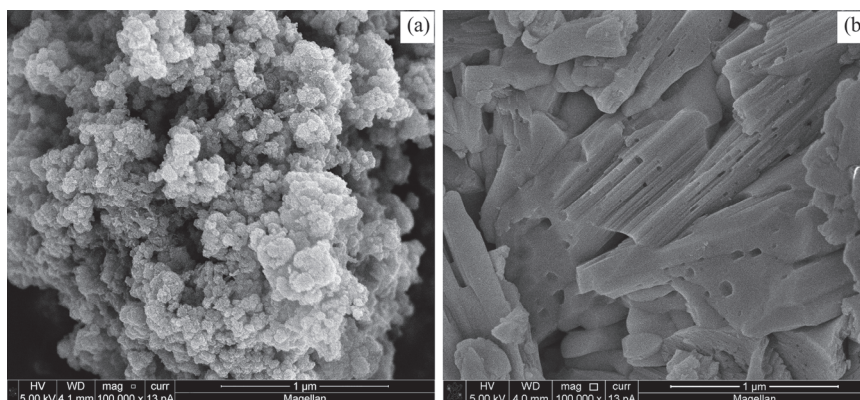


Рис.4. СЭМ снимки метасиликата кадмия, термообработанного в течении 2 ч при температурах (а) 100 и (б) 900°C.

100°C – 15–20 нм (удельная поверхность $S = 250\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$), при 900°C – 56–60 нм ($S = 60 \text{ м}^2/\text{г}$). Эти данные согласуются с результатами СЭМ анализа.

Измерены коэффициенты диффузного отражения образцов CdSiO_3 в области 200–900 нм (рис.5а). Видно, что синтезированный МВ методом силикат кадмия имеет высокую отражательную способность ($\geq 90\%$) в видимой области спектра. Из спектров диффузного отражения были получены спектры поглощения с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R) = (1 - R)^2/2R$ (рис.5б). Следуя признанной в оптике порошков методике, были построены зависимости $(F(R)h\nu)^2$ от энергии излучения $h\nu$ (рис.5с) и экстраполяцией их линейного участка до пересечения с осью $h\nu$ определены значения E_g . Для образцов, термообработанных при 100 и 900°C значения ширины запрещённой зоны E_g

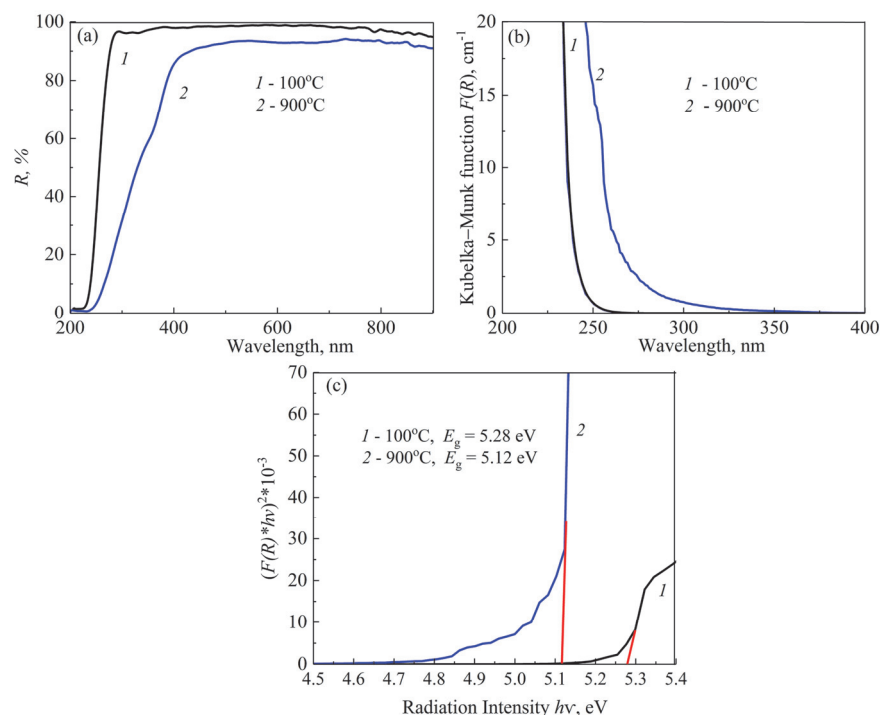


Рис.5. Спектральные характеристики образцов CdSiO_3 , термообработанных при 100°C (кривые 1) и 900°C (кривые 2): (а) спектры диффузного отражения; (б) пересчитанные спектры поглощения (функция Кубелки–Мунка $F(R)$); (с) зависимость $(F(R)h\nu)^2$ от энергии излучения $h\nu$.

равны 5.28 и 5.12 эВ, соответственно. Результаты согласуются с данными, полученными в [23].

Изучена радиационная стойкость полученного CdSiO_3 при воздействии протонного излучения. Использовался пучок протонов с энергией 15.5 МэВ. Средняя плотность потока протонов поддерживалась на уровне 10^{14} протон/см², ~1 мкА, 50 с. Спектральные характеристики образцов CdSiO_3 , термообработанных при 100 и 900°C и подверженных воздействию протонного облучения, представлены на рис.6. Из сравнивая рис.5а и рис.6а видно, что диффузная отражательная способность силиката кадмия, термообработанного при 900°C и имеющего кристаллическую структуру, уменьшается (~20%), в то время как

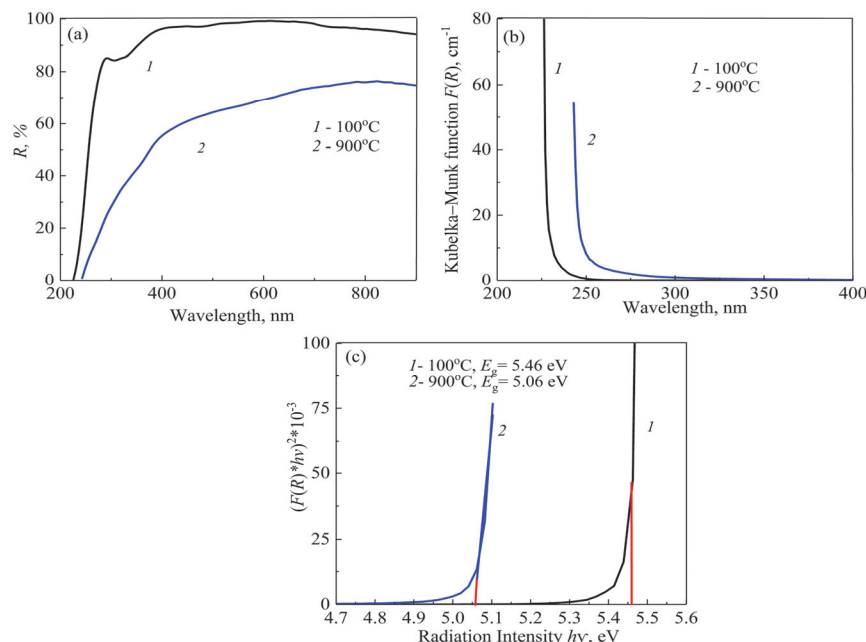


Рис.6. Спектральные характеристики образцов CdSiO_3 , подверженных воздействию протонного облучения и термообработанных при 100°C (кривые 1) и 900°C (кривые 2): (а) спектры диффузного отражения; (б) пересчитанные спектры поглощения (функция Кубелки–Мунка $F(R)$); (с) зависимость $(F(R) \cdot hv)^2$ от энергии излучения hv .

термообработанный при 100°C аморфный силикат кадмия проявляет более высокую радиационную стойкость. Значения ширины запрещенной зоны E_g полученных образцов, термообработанных при 100 и 900°C после облучения протонами равны 5.46 и 5.06 эВ, соответственно. Результаты РФА показали, что образцы после облучения протонами сохраняют кристаллическую структуру.

Каталитическая активность полученного силиката кадмия изучена по реакции разложения МС при УФ-облучении. Конверсия МС определена оптическим методом. На рис.7 представлены оптические плотности растворов МС при различных значениях длины волны спектра до и после УФ облучения.

В присутствии синтезированного CdSiO_3 превращение МС под УФ облучением достигает 85–93% через 50–100 мин облучения. Реакция разложения МС на синтезированном катализаторе практически завершается за 60 мин под УФ облучением. Экспериментальные данные фотокаталитического разложения МС под УФ излучением показывают, что синтезированный аморфный метасиликат кадмия обладает более высокой фотокаталитической активностью.

Фотокаталитическое разложение МС на поверхности катализатора можно объяснить следующим механизмом. 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 [1–5]. При действии УФ-излучения на фотокатализатор с энергией равной или большей ширины запрещенной зоны

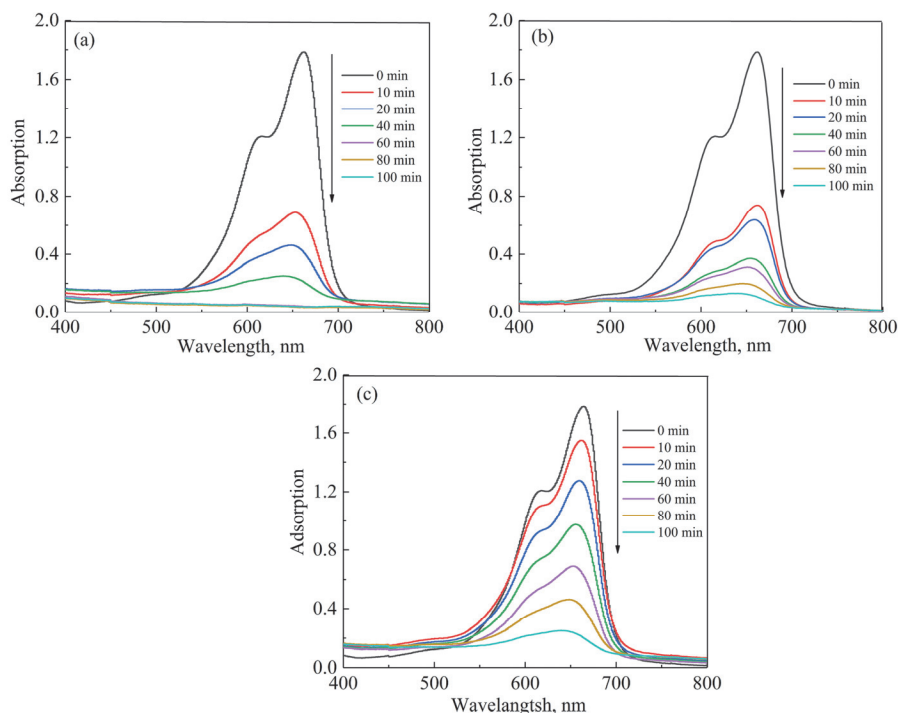
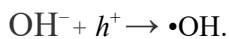
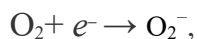
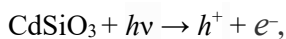
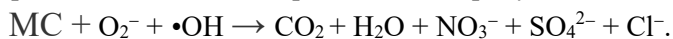


Рис.7. Зависимость оптической плотности раствора МС от длины волны при различных временах его фотокаталитической деградации, содержание катализатора CdSiO_3 100 мг, образцы обработаны при температурах (а) 100, (b) 650, (с) 900°C.

происходит генерация электронно-дырочной пары (e^- и h^+). Фотогенерированные положительные дырки валентной зоны реагируют с адсорбированной водой либо гидроксогруппами на поверхности CdSiO_3 . Данный процесс приводит к образованию радикала $\bullet\text{OH}$, обладающего сильными окислительными свойствами. Электроны зоны проводимости реагируют с акцепторами электронов, адсорбированных на поверхности растворенного в воде кислорода. Образуются радикалы [24]:



Образованные таким образом высокоактивные радикалы O_2^- и $\bullet\text{OH}$ окисляют молекулы МС, которые адсорбируются на поверхности фотокатализатора с образованием различных промежуточных соединений, впоследствии разлагающихся до неорганических продуктов:



4. Заключение

Разработан метод синтеза с использованием МВ излучения для получения метасиликата кадмия (CdSiO_3) из водных растворов. МВ метод представляет собой более быструю и энергоэффективную альтернативу традиционным

методам и позволяет осуществлять контролируемое образование нанодисперсных, высокочистых порошков силикатов. Изменяя температуру обработки и подвергая образцы воздействию протонного облучения, ширина запрещенной зоны полученного CdSiO_3 изменялась в пределах 5.06–5.46 эВ, что подтверждает его потенциал для применения в качестве диэлектрика. Важно отметить, что метасиликат кадмия демонстрирует высокую фотокаталитическую активность под ультрафиолетовым облучением, эффективно разлагая МС — распространенный краситель-загрязнитель. Это свидетельствует о его пригодности в качестве фотокатализатора, применяемого при очистке сточных вод. Синтезированный CdSiO_3 , термообработанный при 100°C, продемонстрировал устойчивость к радиации, сохраняя свои структурные и оптические свойства под воздействием протонного облучения. В целом результаты подтверждают, что МВ метод является эффективным способом получения метасиликата кадмия с желаемыми фотокаталитическими и радиационно-стойкими свойствами, что делает его перспективным материалом для передовых технологических применений.

Исследование поддержано Комитетом по высшему образованию и науке МОНКС РА (научные проекты №21Т-1Д146 и №24LCG-1С025).

ЛИТЕРАТУРА

1. **K.S. Shaaban, W.M. Abd-Allah, Y.B. Saddeek.** Opt. Quantum Electron., **52**, 3 (2020).
2. **S. Bahammam, S. Abd, F.M. Ezz-Eldin.** Results Phys., **7**, 241 (2017).
3. **X. Forestier, J. Cimek, I. Kujawa, R. Kasztelanic, D. Pysz, K. Orlński, R. Stępień, R. Buczyński.** J. Non-Cryst. Solids, **503**, 52 (2019).
4. **X.F. Qu, F.L. Du, L.X. Cao.** Adv. Mater. Res., **873**, 831 (2014).
5. **B.M. Manohara, H. Nagabhushana, K. Thyagarajan, B.D. Prasad, S.C. Prashantha, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana.** Adv. Sci. Lett., **22**, 785 (2016).
6. **Q. Xiaofei, C. Lixin, L. Wei, S. Ge.** J. Alloys Compd., **533**, 83 (2012).
7. **D.V. Sunitha, C. Manjunatha, C.J. Shilpa, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, N. Dhananjaya, C. Shivakumara, R.P.S. Chakradhar.** Spectrochim. Acta Part A., **99**, 279 (2012).
8. **K. Soppin, B.M. Manohara.** Bull. Mater. Sci., **44**, 49 (2021).
9. **M. Masjedi-Arania, M. Salavati-Niasari.** Ultrason. Sonochem., **43**, 136 (2018).
10. **H.A. Badran, K.A. AL-Aladil, H.G. Lazim, A.Y. Al-Ahmad.** J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **27**, 2212 (2016).
11. **C. Manjunatha, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, B.M. Nagabhushana, S.C. Sharma, R.P.S. Chakradhar.** Spectrochim. Acta Part A, **93**, 140 (2012).
12. **E.T. Thostenson, T.W. Chou.** Compos. Part A, **30**, 1055 (1999).
13. **B.L. Hayes.** Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light. CEM Publishing, Matthews NC, 2002.
14. **A.K. Mandal, R. Sen.** Mater. Manuf. Process., **32**, 1 (2017).

15. **P.O. Risman, T. Ohlsson, B. Wass.** J. Microw. Power Electromagn. Energy, **22**, 193 (1987).
16. **M.A. Janney, C.L. Calhoun, H.D. Kimrey.** J. Am. Ceram. Soc., **75**, 341 (1992).
17. **V.V. Bagramyan, A.A. Sarkisyan, C. Ponzoni, R. Rosa, C. Leonelli.** Theor. Found. Chem. Eng., **49**, 731 (2015).
18. **S. Singh, D. Gupta, V. Jain, A.K. Sharma.** Mater. Manuf. Process., **30**, 1 (2015).
19. **S. Chandrasekaran, S. Ramanathan, T. Basak.** AIChE J., **58**, 330 (2012).
20. **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. Baghramyany.** J. Contemp. Phys., **58**, 397 (2023).
21. **N.R. Aghamalyan, A.A. Sargsyan, T.S. Azatyan, T.V. Grigoryan, A.A. Kazaryan, A.A. Petrosyan, H.T. Gyulasaryan, Ye.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, N.B. Knyazyan, V.V. Baghramyany.** J. Contemp. Phys., **59**, 199 (2024).
22. **A. Badalyan, V. Harutyunyan, E. Aleksanyan, N. Grigoryan, A. Arestakyan, V. Arzumanyan, A. Manukyan, V. Baghramyany, A. Sargsyan, O. Culicov.** Phys. Part. Nucl. Lett., **20**, 1259 (2023).
23. **K. Soppin, H.R. Venkatesha, B.M. Manohara.** Res. J. Pharm. Technol., **14**, 5330 (2021).
24. **A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J-M. Herrmann.** Appl. Catal. B: Environ., **31**, 145 (2001).

PHOTOCATALYTIC AND RADIATION-OPTICAL PROPERTIES OF CADMIUM METASILICATE SYNTHESIZED BY THE MICROWAVE METHOD

A.A. SARGSYAN, T.S. AZATYAN, E.M. ALEKSANYAN, N.B. KNYAZYAN,
T.V. GRIGORYAN, A.A. KAZARYAN, A.A. PETROSYAN, V.V. HARUTYUNYAN,
A.O. BADALYAN, S.S. PIRUMOV, V.V. BAGHRAMYAN

A hydrothermal-microwave method for the synthesis of cadmium metasilicate was developed using water-soluble cadmium compounds and sodium silicate, demonstrating enhanced efficiency compared to conventional thermal techniques. The synthesized product, cadmium metasilicate, is a nanodispersed powder with high photocatalytic activity and radiation resistance. The physicochemical properties of the synthesized cadmium metasilicate were investigated using differential thermal analysis, X-ray diffraction, UV–VIS and IR spectroscopy, as well as electron microscopy. The results showed that the band gap width (E_g) of the obtained powder varies within the range of 5.06–5.46 eV depending on the processing temperature and proton irradiation. The material synthesized by the proposed method can be used as a dielectric, a photocatalyst, and for protection against ionizing radiation.