

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

## Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «**НАНОКАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ ЦИНК ОКСИДУ ДЛЯ  
ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО**»

Виконала: студентка 4-го року навчання,  
Спеціальності 102-Хімія

Попелянська Ангеліна Володимирівна

Керівник: Мурланова Т.В.  
кандидат технічних наук, ст. викладач

Рецензент: Бакалінська О.М.  
кандидат хімічних наук, ст. н. с.

Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою « відмінно (97) »

Секретар ЕК: Третініченко В.А.  
« 11 » серпня 2025 р.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	7
1.1. Проблематика забруднення води .....	7
1.2. Барвники як основні забрудники.....	7
1.3. Метиленовий синій як забрудник водного середовища .....	8
1.3.1. Фізико-хімічні характеристики метиленового синього.....	9
1.3.2. Екологічні ризики та токсикологічний профіль метиленового синього.....	9
1.3.3. Метиленовий синій як модельний забруднювач у фотокаталітичних дослідженнях.....	9
1.4. Традиційні методи очищення води .....	10
1.4.1. Відстоювання та фільтрація.....	10
1.4.2. Кип'ятіння .....	10
1.4.3. Коагуляція та флокуляція .....	11
1.4.4. Адсорбція на активованому вугіллі .....	11
1.4.5. Біологічне очищення .....	11
1.5. Фотокаталізатори у водоочищенні .....	11
1.6. Оксид цинку як фотокаталізатор при водоочищенні.....	13
1.7. Недоліки оксиду цинку .....	14
1.8. Шляхи вирішення проблеми та усунення недоліків оксиду цинку .....	14
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	17
2.1. Матеріали та реактиви .....	17
2.2. Методики одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду .....	17
2.2.1. Методика одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду з графен оксидом .....	17
2.2.2. Методика одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду з силіцій оксидом.....	18
2.2.3. Методика одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду з фенільними групами.....	19
2.3. Методи дослідження.....	20
2.3.1. Дослідження розподілу пор за розмірами та площі питомої поверхні	

нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом фізичної сорбції азоту..	20
2.3.2. Дослідження наявності функціональних груп на поверхні нанокаталізаторів методом ІЧ- спектроскопії .....	21
2.3.3. Дослідження поверхні нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та підтвердження хімічного складу зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) .....	23
2.3.4. Дослідження кристалічної структури нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом рентгенівської дифракції .....	24
2.3.5. Дослідження фотокаталітичної активності одержаних нанокаталізаторів методом спектрофотометрії .....	26
<b>РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ...</b>	<b>28</b>
3.1. Аналіз морфології нанопорошків цинк оксиду .....	28
3.2. Аналіз одержаних нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом ІЧ спектроскопії .....	31
3.3. Аналіз кристалічності структури одержаних нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом рентгенівської дифракції .....	33
3.4. Аналіз дослідження поверхні нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та підтвердження хімічного складу зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) .....	34
3.4.1. Підтвердження хімічного складу зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX).....	34
3.4.2. Підтвердження дрібнодисперсної структури каталізаторів сканувальної електронної мікроскопії (SEM) .....	42
3.5. Аналіз дослідження фотокаталітичної активності одержаних нанокаталізаторів методом спектрофотометрії.....	44
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>54</b>
<b>ДЖЕРЕЛА .....</b>	<b>56</b>

## УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

МС – метиленовий синій

GO – оксид графену

ZnO\_BOCH\_01 – нанопорошок цинк оксиду, середній розмір наночастинок 13-14 нм

ZnO\_BOCH\_03 – нанопорошок цинк оксиду, середній розмір наночастинок 35-40 нм

A-300 – пірогенний кремнезем з питомою поверхнею 300 м<sup>2</sup>/г.

SEM – сканувальна електронна мікроскопія

EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

## ВСТУП

З огляду на стрімке зростання обсягів забруднення водних ресурсів, зокрема стійкими органічними сполуками, зростає потреба у створенні нових ефективних методів очищення води. Серед численних підходів особливу увагу привертають фотокаталітичні методи, які дозволяють проводити розклад токсичних речовин під дією світлового випромінювання. Одним із найбільш перспективних матеріалів для таких цілей є оксид цинку (ZnO), який завдяки своїм унікальним властивостям — хімічній стабільності, доступності, високій площі поверхні та активності під дією УФ та видимого світла — широко використовується у фотокаталізі [1].

Сучасні дослідження демонструють, що модифікація ZnO кремнеземом (SiO<sub>2</sub>) дозволяє значно покращити фотокаталітичні характеристики отриманих нанокompatитів. Зокрема, спостерігається зменшення рекомбінації електронно-діркових пар, збільшення питомої площі поверхні та утворення стабільніших наноструктур. Такі нанокаталізатори є особливо ефективними у розкладанні модельних барвників, зокрема метиленового синього, який широко використовується у текстильній промисловості та характеризується високою стійкістю до біологічного та хімічного окиснення [1, 2].

Ефективне очищення стічних вод від синтетичних барвників є однією з найбільш актуальних проблем сучасної екології. Використання нанокаталізаторів на основі ZnO/SiO<sub>2</sub> відкриває нові можливості для розробки недорогих, ефективних та екологічно безпечних матеріалів, що працюють у видимому діапазоні світла. Таким чином, дана робота є актуальною з огляду на потребу у новітніх технологіях водоочищення та перспективи їхнього практичного застосування.

З огляду на вищесказане метою роботи було розробити та дослідити нанокаталізатори на основі ZnO для ефективного фотокаталітичного окиснення метиленового синього у водних середовищах з метою створення ефективних матеріалів для очищення стічних вод.

Виходячи з даної мети, були поставлені наступні завдання дослідження:

- Модифікувати поверхню промислових наночастинок цинк оксиду за допомогою графен оксиду та фенілтриметоксисилану для підвищення ефективності фотокаталізу.
- Синтезувати наночастинки цинк оксиду на поверхні кремнезему.
- Дослідити структуру та морфологію початкових та отриманих нанокompatитів методом сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського аналізу, ІЧ спектроскопії та рентгенівської дифракції.
- Проаналізувати фотокаталітичну активність методом спектрофотометрії для початкових та отриманих нанокompatитів в процесі деградації метиленового синього.
- Оптимізувати умови розкладання барвника (час, концентрація).

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Проблематика забруднення води

Забруднення води є однією з найгостріших екологічних проблем сучасного світу. Воно виникає внаслідок потрапляння до природних водойм, таких як річки, озера, моря чи підземні водоносні горизонти, токсичних хімічних речовин або патогенних мікроорганізмів. Це призводить до зниження якості води, робить її небезпечною для споживання людиною та господарських потреб, та згубною для водних екосистем [3].

Найбільшу тривогу викликає той факт, що забруднена вода щорічно спричиняє мільйони передчасних смертей у світі, особливо в регіонах із недостатнім доступом до систем водоочищення та санітарії. Таким чином, вона становить серйозну загрозу громадському здоров'ю та сталому розвитку. Варто зазначити, що лише близько 1% всієї прісної води на планеті є доступним для прямого використання. З огляду на прогнози, за якими до 2050 року попит на прісну воду зросте приблизно на третину, постає нагальна потреба у впровадженні новітніх екологічно безпечних технологій для очищення водних ресурсів [3].

### 1.2. Барвники як основні забрудники

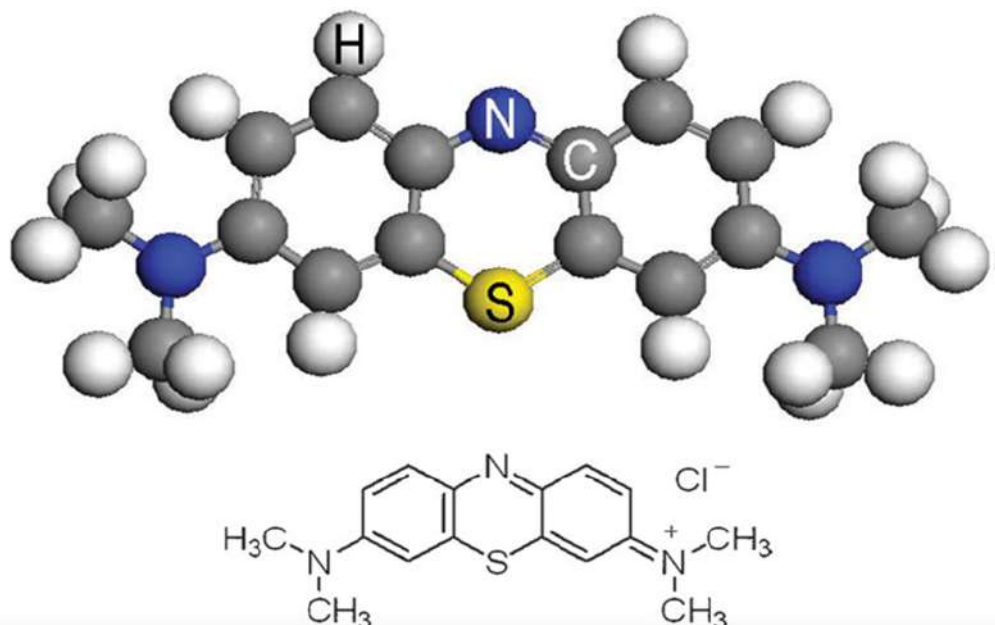
Серед численних хімічних забруднювачів, що потрапляють у водні об'єкти, синтетичні барвники займають особливе місце. Вони активно використовуються в текстильній, паперовій, харчовій та фармацевтичній промисловості, однак саме текстильна галузь генерує найбільший обсяг стічних вод, забруднених барвниками. За оцінками експертів, щороку у світі виробляється понад 700 тисяч тон синтетичних барвників. Значна частина з них, особливо ті, що не зв'язуються хімічно з волокнами тканин, потрапляє до навколишнього середовища разом із технологічними стоками без належного очищення. Найбільш небезпечними серед них є азобарвники, які відомі своєю токсичністю та стійкістю до біологічного розкладання [4].

Потрапивши у водні екосистеми, барвники викликають низку негативних ефектів. По-перше, вони знижують прозорість води, блокуючи проникнення сонячного світла. Це порушує процес фотосинтезу водоростей, що веде до зменшення вмісту кисню у воді та порушення життєдіяльності водних організмів. По-друге, деякі барвники мають здатність акумулюватися в організмах риб і морських безхребетних, що створює ризик для всієї харчової мережі, включно з людиною [4].

Здоров'я людини також піддається ризику внаслідок контакту з барвниками або їх споживання через забруднену воду та їжу. Барвники можуть викликати широкий спектр негативних реакцій — від подразнення шкіри та алергічних проявів до серйозніших наслідків, таких як ураження печінки, нирок і навіть розвиток онкологічних захворювань. Деякі метаболіти барвників мають мутагенну та канцерогенну дію, що робить їх особливо небезпечними навіть у низьких концентраціях [4].

### 1.3. Метиленовий синій як забрудник водного середовища

Метиленовий синій (МС) — це штучний барвник з групи фенотіазинів, що проявляє сильні катіонні властивості у водному середовищі. Його хімічна формула —  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (Рис.1.1.).



**Рис.1.1.** Модель та структура молекули барвника метиленового синього [5]

Ця сполука має виразну синювату флуоресценцію та максимальне світлопоглинання при  $\approx 660$  нм, що робить її зручною для спектрофотометричного аналізу. МС знайшов широке застосування не лише в текстильному фарбуванні, а й у медицині (при лікуванні метгемоглобінемії), мікробіології (як індикатор) та біохімії [6].

### 1.3.1. Фізико-хімічні характеристики метиленового синього

МС є розчинним у воді, стабільним у нейтральному та слабнокислому середовищі, має здатність до міжмолекулярних взаємодій з біомолекулами. Завдяки цьому він може проходити крізь клітинні мембрани, що робить його зручним як маркер у біотестах, але одночасно й небезпечним для живих організмів при перевищенні допустимих концентрацій [6].

### 1.3.2. Екологічні ризики та токсикологічний профіль метиленового синього

Потрапляння МС у природні водойми разом зі стічними водами промислових підприємств створює серйозні проблеми. Він здатний зменшувати проникнення світла у воду, порушуючи фотосинтез у водоростях, що призводить до зниження концентрації кисню. Як наслідок — спостерігається загибель зоопланктону, гальмування розвитку риб і зменшення біорізноманіття [6].

МС виявляє токсичність для риб, амфібій та мікроорганізмів. Його наявність у водоймах пов'язують із виникненням оксидативного стресу, змінами в роботі дихального ланцюга, апоптозом клітин. За певних умов метиленовий синій може трансформуватись у ще токсичніші продукти — наприклад, у присутності хлору чи інших окисників [6].

### 1.3.3. Метиленовий синій як модельний забруднювач у фотокаталітичних дослідженнях

Завдяки його стійкості та добре вивченим властивостям, МС часто використовують для оцінки ефективності нових фотокаталізаторів. Зокрема, системи на основі ZnO або композити ZnO/SiO<sub>2</sub> демонструють здатність до

швидкого розкладання молекул МС під впливом ультрафіолетового або видимого світла. Такий підхід дозволяє оцінити активність, стабільність і багаторазовість використання фотокаталізатора [6].

Цей барвник ідеально підходить для лабораторних тестів завдяки його інтенсивному кольору та простоті моніторингу змін концентрації. Результати, отримані з використанням МС, часто екстраполюють на інші органічні забруднювачі, що робить його ключовим індикатором у водоочисних дослідженнях [6].

#### 1.4. Традиційні методи очищення води

Традиційні методи очищення води, які використовуються протягом століть, включають фізичні, хімічні та біологічні процеси. Хоча ці методи мають обмеження щодо ефективності видалення деяких сучасних забруднювачів, вони залишаються основою багатьох систем водоочищення.

##### 1.4.1. Відстоювання та фільтрація

Відстоювання є простим фізичним методом, при якому вода залишається нерухомою протягом певного часу, дозволяючи твердим частинкам осідати на дно. Цей процес ефективний для видалення великих часток і є першим етапом у багатьох системах очищення води.

Фільтрація, зокрема через піщані фільтри, використовується для видалення дрібних часток, що залишилися після відстоювання. Піщані фільтри ефективно затримують зважені частинки та деякі мікроорганізми, покращуючи якість води. Ці методи широко застосовуються в сільських районах та в умовах обмеженого доступу до сучасних технологій [7].

##### 1.4.2. Кип'ятіння

Кип'ятіння є одним із найстаріших і найефективніших методів знезараження води. Під час кип'ятіння знищуються більшість патогенних мікроорганізмів, включаючи бактерії, віруси та паразити. Однак цей метод не видаляє хімічні забруднювачі та вимагає значних енергетичних витрат [8].

### 1.4.3. Коагуляція та флокуляція

Коагуляція та флокуляція є хімічними методами, які використовуються для видалення дрібнодисперсних часток та колоїдів з води. Додавання коагулянтів, таких як сульфат алюмінію або хлорид заліза, сприяє агрегації дрібних часток у більші флокули, які потім осідають або видаляються фільтрацією. Ці методи ефективні для покращення прозорості води та зменшення кольоровості [9].

### 1.4.4. Адсорбція на активованому вугіллі

Активоване вугілля використовується для видалення органічних сполук, які можуть надавати воді неприємного запаху або смаку. Завдяки великій поверхні та пористій структурі, активоване вугілля ефективно адсорбує різноманітні забруднювачі, включаючи пестициди та хлорорганічні сполуки. Цей метод широко застосовується в побутових фільтрах та на водоочисних станціях [10].

### 1.4.5. Біологічне очищення

Біологічне очищення включає використання мікроорганізмів для розкладання органічних речовин у воді. Цей метод ефективний для очищення стічних вод та широко застосовується в системах каналізації. Однак для питної води біологічне очищення використовується обмежено через складність контролю процесу та необхідність подальшого знезараження [11].

## 1.5. Фотокаталізатори у водоочищенні

В умовах стрімкого погіршення якості природних вод та зростання кількості стійких органічних забруднювачів, традиційні методи очищення поступово доповнюються або навіть замінюються інноваційними технологіями. Однією з найперспективніших у цій сфері вважається фотокаталіз – процес, що поєднує в собі потенціал хімії, нанотехнологій та відновлюваної енергії. Його суть полягає у використанні світла для активації спеціальних каталізаторів,

здатних розкласти шкідливі речовини без утворення вторинного забруднення [12].

Принцип дії фотокаталізу полягає в тому, що під впливом світлового випромінювання, зазвичай ультрафіолетового або видимого, на поверхні напівпровідникового матеріалу (найчастіше це діоксид титану або оксид цинку) виникають електрон-діркові пари. У подальшому ці носії заряду беруть участь у хімічних реакціях, що генерують високоактивні частинки, такі як гідроксильні радикали. Саме вони ініціюють глибоке окислення органічних забруднювачів аж до утворення вуглекислого газу і води [12].

У наукових колах триває активний пошук нових рішень, спрямованих на підвищення ефективності фотокаталітичного процесу. Наприклад, було показано, що використання полімерних композитів, у складі яких є геллан-гум і наночастинки  $\text{TiO}_2$ , дозволяє досягти понад 95% деградації метиленового синього у стічних водах. Крім того, легування діоксиду титану металами, зокрема лантаном або залізом, сприяє суттєвому посиленню каталізу: за даними одного з досліджень, ефективність видалення антибіотика тетрацикліну досягала понад 99% лише за дві години опромінення [12].

Окрему увагу привертають фотокаталізатори на основі оксиду цинку, зокрема його нанокompозити з оксидом нікелю. Такі системи не лише демонструють високу активність під впливом сонячного світла, але й відзначаються стабільністю та порівняно простою технологією виготовлення. Один із таких нанокompозитів показав понад 92% ефективності у видаленні синтетичних барвників зі стічної води [12].

Варто зазначити, що дослідники не обмежуються лише синтетичними матеріалами. Наприклад, група індійських науковців запропонувала використовувати для синтезу  $\text{ZnO}$  екологічну сировину – лушпиння часнику. Отримані таким чином наночастинки  $\text{ZnO}$  було поєднано з каоліном, і в результаті вдалося досягти 96% деградації метиленового синього протягом двох годин, що є досить вражаючим результатом для біоорієнтованого підходу [12].

Ще одним цікавим напрямом розвитку технології є створення плаваючих фотокаталізаторів. Їх перевага полягає у зручності видалення з очищеної води та

можливості повторного використання. Наприклад, шар оксибромиду вісмуту, нанесений на легкі пористі керамічні кульки, показав високу ефективність у розкладанні залишків фармацевтичних препаратів, таких як ібупрофен і диклофенак, під дією звичайного сонячного світла [13].

З-поміж ключових переваг фотокаталітичного очищення варто виділити відсутність необхідності додавати шкідливі реагенти, здатність до повної мінералізації забруднювачів, широкий спектр дії та можливість багаторазового використання каталізаторів. Однак існують і певні обмеження. Зокрема, для ефективної роботи системи необхідна достатня інтенсивність освітлення, а також стабільні властивості каталізатора протягом тривалого часу. До того ж, складність синтезу деяких наноматеріалів може впливати на вартість впровадження технології у промислових масштабах [12].

Попри ці виклики, фотокаталіз вважається однією з найбільш багатообіцяючих технологій очищення води. З огляду на розвиток матеріалознавства, нанотехнологій і доступність відновлюваних джерел енергії, цілком імовірно, що вже у найближчі роки ця технологія стане основою нової екологічно орієнтованої водоочисної інфраструктури.

#### 1.6. Оксид цинку як фотокаталізатор при водоочищенні

Оксид цинку (ZnO) – це неорганічна сполука, яка завдяки поєднанню оптичних, електричних та хімічних властивостей набула широкої популярності в дослідженнях, пов'язаних із очищенням води. Цей матеріал має значний енергетичний проміжок між валентною та провідниковою зонами (близько 3,37 eV), що забезпечує його здатність активно реагувати на ультрафіолетове й частково видиме випромінювання. У результаті під дією світла на поверхні ZnO утворюються активні частинки, здатні окиснювати й розкладати органічні забруднювачі [14].

Завдяки своїм фотокаталітичним властивостям, ZnO ефективно знешкоджує широкий спектр речовин: від барвників і пестицидів до залишків фармацевтичних препаратів. Наприклад, дослідження показали, що наночастинки ZnO можуть розкладати метиленовий синій з ефективністю понад

90% за короткий проміжок часу [15]. Водночас цей оксид чинить виражену антибактеріальну дію, що робить його подвійно ефективним при очищенні води від органічних і біологічних забруднень [16].

Інтерес викликає і спосіб одержання ZnO. Серед різноманітних підходів особливу увагу привертає так званий «зелений синтез», який передбачає використання природних екстрактів – наприклад, імбиру – замість агресивних хімічних реагентів. Отримані таким методом наночастинки не поступаються традиційним за ефективністю, а іноді навіть перевершують їх: так, зелено синтезований ZnO розкладав до 93% метиленового синього за 160 хвилин під дією УФ-світла [17].

### 1.7. Недоліки оксиду цинку

Попри низку переваг, ZnO має й певні обмеження, що знижують його ефективність у реальних умовах експлуатації. Найбільш критичним є явище фотокорозії — руйнування поверхні матеріалу під дією тривалого опромінення. Цей процес з часом призводить до зниження каталізуючої активності й зменшення ресурсу використання матеріалу в очищувальних системах [18].

Ще одним недоліком є обмежене поглинання світла. ZnO активується переважно в ультрафіолетовій області спектра, яка складає лише близько 5% від загального сонячного випромінювання. Через це його ефективність у природних умовах освітлення значно нижча, ніж у лабораторних [14]. Крім того, серед суттєвих проблем — висока швидкість рекомбінації носіїв заряду (електронів і дірок), що обмежує утворення активних частинок, необхідних для хімічного розкладання забруднень [18].

### 1.8. Шляхи вирішення проблеми та усунення недоліків оксиду цинку

З метою усунення цих недоліків дослідники розробляють нові підходи до модифікації структури та складу ZnO. Один із найпоширеніших методів — легування. Введення в кристалічну решітку ZnO атомів металів (таких як залізо, мідь, срібло) або неметалів (наприклад, азоту чи сірки) дозволяє зменшити ширину забороненої зони, а також змістити спектр поглинання у видиму область.

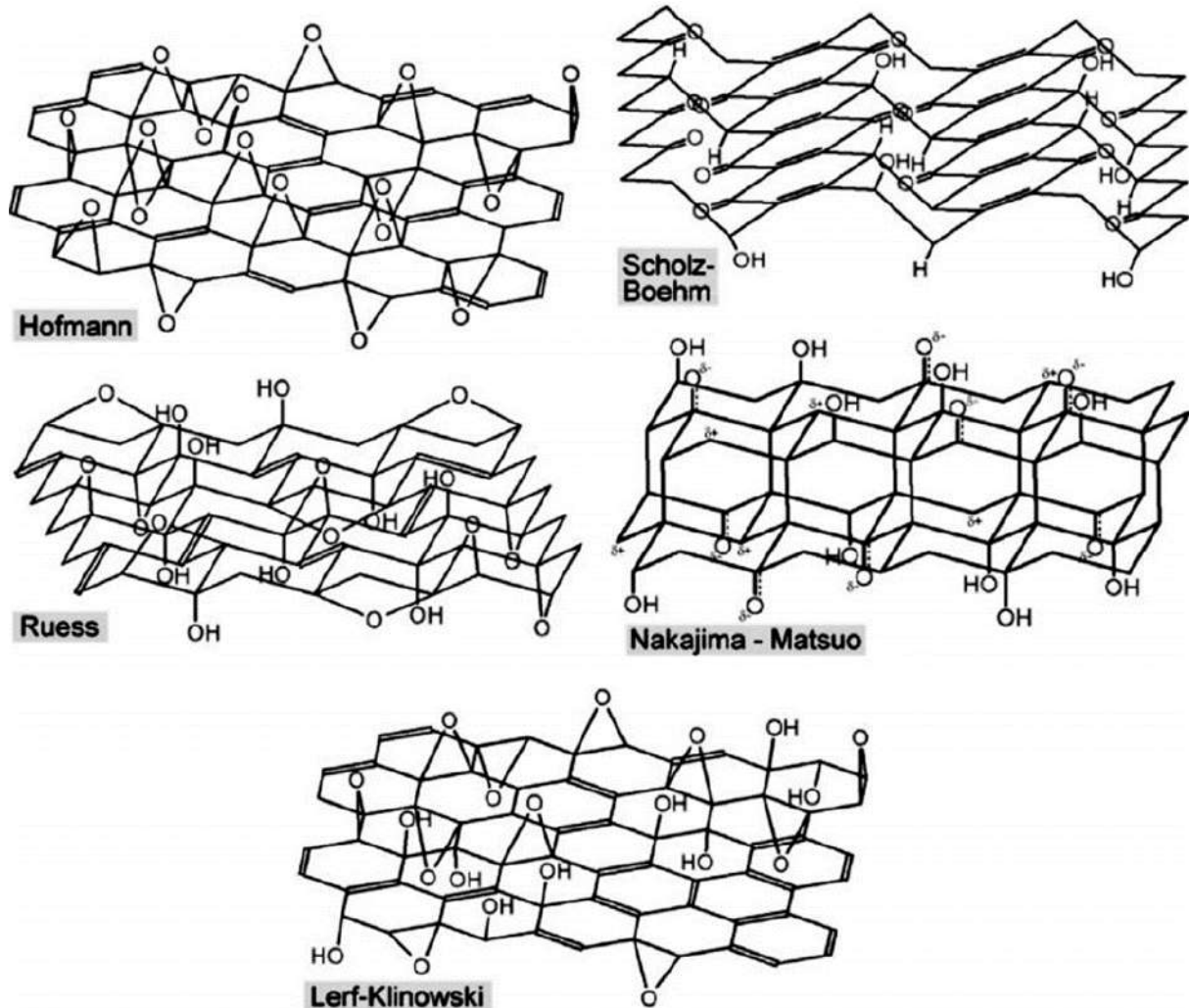
Це дає змогу ефективно використовувати природне сонячне світло як джерело енергії для каталізу [14].

Окремо варто згадати морфологічну оптимізацію. Формування ZnO у вигляді нанопрутів, наночастинок чи нанотрубок значно збільшує питому площу поверхні, що створює більше активних центрів для реакцій з органічними забруднювачами [14].

Синтез стабільних і монодисперсних наночастинок оксиду цинку залишається актуальною задачею через їхню схильність до агломерації та утворення вторинних структур, що призводить до погіршення активності. Контроль морфології, розміру та кристалічної структури частинок вимагає вдосконалення методів їх отримання. Використання речовин із розвиненою питомою поверхнею як матриці для синтезу наночастинок цинк оксиду може значно розширити можливості їхнього застосування.

Ще одним підходом є створення гетероструктур — поєднання ZnO з іншими напівпровідниковими або вуглецевими матеріалами. Такі комбінації покращують просторове розділення електронів і дірок, зменшують ймовірність їх рекомбінації й подовжують «життя» активних частинок, що безпосередньо підвищує ефективність процесу очищення [18].

Оксид графену — це похідна графену, отримана шляхом його окиснення. Він має унікальні властивості, що роблять його цінним у різних наукових та технологічних сферах. Оксид графену (GO) став об'єктом багатьох досліджень протягом останніх років завдяки своєму багатофункціональному характеру, що базується на великій площі поверхні, амфіфільності та регульованих електронних властивостях шляхом модифікації поверхні. Складається з одношарових графенових пластин, до яких приєднані оксигенвмісні функціональні групи (гідроксильні, епоксидні, карбоксильні). Це напівпровідниковий матеріал із широкою забороненою зоною та дуже складною нестехіометричною хімічною структурою, яка представлена декількома моделями Рис.1.2. [19]:



**Рис.1.2.** Моделі хімічної структури оксиду графену

Крім того, хімічно активна поверхня оксиду графену дозволяє приєднувати різні органічні молекули або оксиди металів, які модифікують його електронні властивості. Ця його особливість представляє особливий інтерес у фотокаталізі, оскільки він може утворювати складні композитні системи в поєднанні з фотокаталітично активними напівпровідниковими оксидами металів, покращуючи їхню фотокаталітичну дію.

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Матеріали та реактиви

Для одержання нанокаталізаторів були використані наступні речовини:

- ZnO\_VOCH\_01 - середній розмір наночастинок 13-14 нм («Vochemie» Чехія)
- ZnO\_VOCH\_03 - середній розмір наночастинок 35-40 нм («Vochemie» Чехія)
- Пірогенний кремнезем А-300 (ДСТУ 14922-77, Калуш) з питомою поверхнею 300 м<sup>2</sup>/г
- Етанол 96 % (ДСТУ 18300-87)
- Дистильована вода
- Фенілтриметоксисилан (99% «Sigma-Aldrich»)
- Водна дисперсія графену оксиду (0,05% та 0,5%)
- Метиленовий синій (МС) (99% «Fluka» Швейцарія) використовували для дослідження каталітичної активності нанокаталізаторів на основі цинк оксиду.

### 2.2. Методики одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду

Як нанокаталізатор на основі цинк оксиду в роботі було використано комерційно доступні нанопорошки цинк оксиду двох типів Voch\_01 (середній розмір наночастинок 13-14 нм) і Voch\_03 (середній розмір наночастинок 35-40 нм) виробництва Чеської компанії Vochemie.

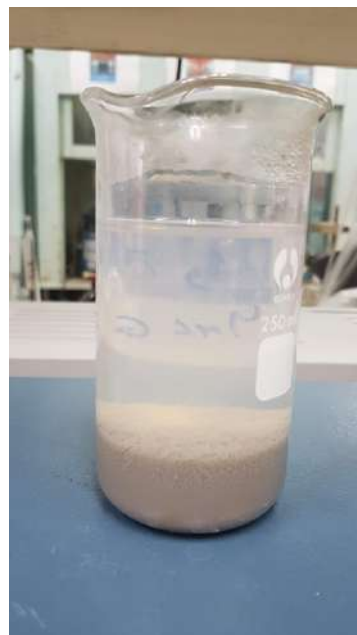
#### 2.2.1. Методика одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду з графен оксидом

Нанокаталізатори на основі цинк оксиду з графен оксидом було синтезовано за допомогою гібридного методу ультразвукового співосадження. Для цього 1 г нанопорошку цинк оксиду під дією ультразвукового

випромінювача диспергували в дистильованій воді протягом 15 хв. В одержану дисперсію додавали 2 мл готової дисперсії графеноксида та ще раз обробляли ультразвуком.



Дисперсія нанопорошку  
цинк оксиду у воді



Скоагульована композиція  
цинк оксиду з графеноксидом

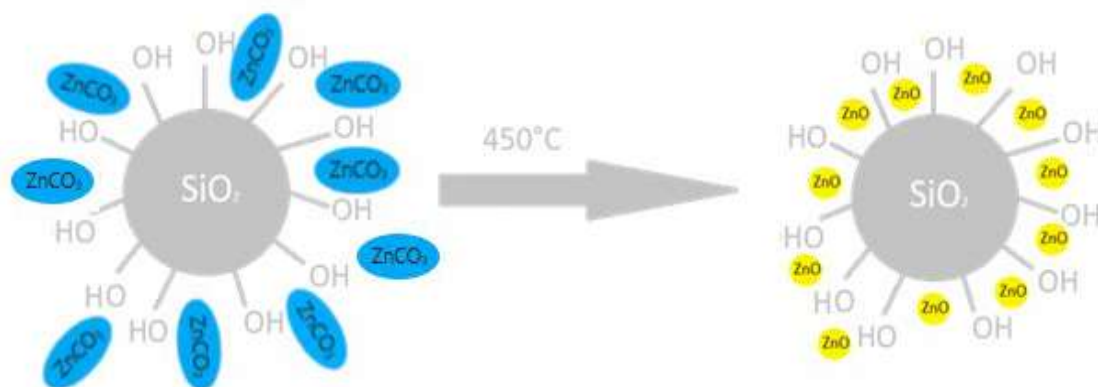
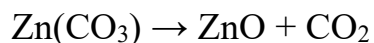
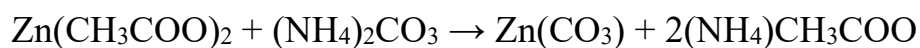
**Рис. 2.1.** Одержання дисперсії цинк оксиду з графен оксидом

Одержана дисперсія дуже швидко почала коагулювати, спостерігали випадання сірого осаду, який відділили декантуванням рідини (Рис.2.1.). Потім сушили при 90°C.

#### 2.2.2. Методика одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду з силіцій оксидом

Композити на основі пірогенного кремнезему А-300 та наноструктур ZnO було одержано методами імпрегнування розчинами цинк ацетату. На першому етапі синтезу ацетат цинку розчинили в етанолі і поступово вводили кремнезем до утворення однорідної суміші, яку перемішували 1 годину при 30°C. Після цього додавали розчин карбонату амонію для отримання на поверхні нанодисперсного кремнезему карбонату цинку. Отриману масу висушували при

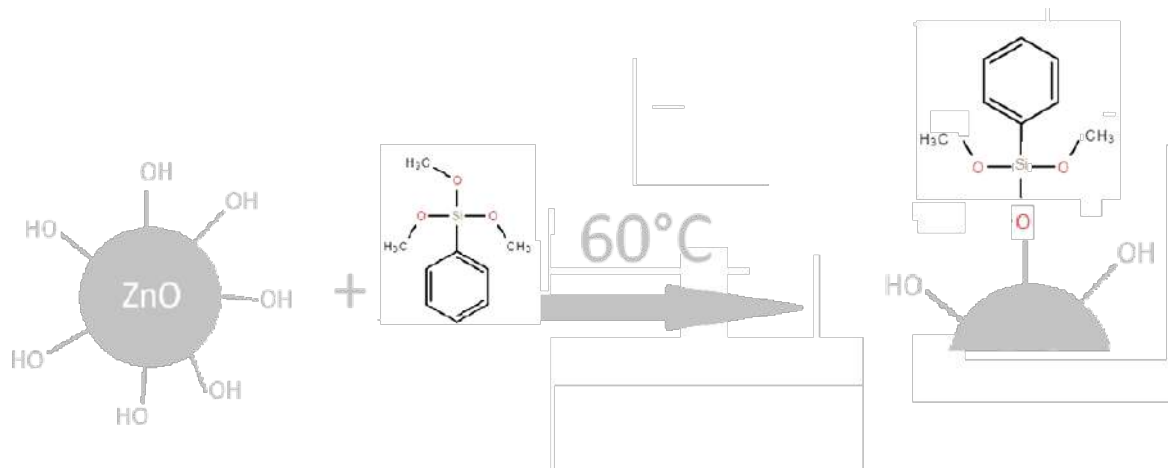
90°C, подрібнювали і прожарювали в муфельній печі 2 години при 450°C (Рис.2.2.).



**Рис.2.2.** Схема одержання наноструктур цинк оксиду на поверхні кремнезему

2.2.3. Методика одержання нанокаталізаторів на основі цинк оксиду з фенільними групами

Для одержання нанопорошку цинк оксиду з прищепленими фенілсилільними групами проводили реакцію поверхневих груп ZnO з фенілтриметоксисиланом. Для цього 30 г порошку цинк оксиду поміщали в реактор і потім поступово додавали 6,23 мл фенілтриметоксисилану (0,2 мл на 1 г ZnO). Процес модифікування проводили при температурі 60°C протягом 1 години (Рис 2.3.). Отриманий продукт сушили при 90°C.



**Рис. 2.3.** Схема модифікування поверхні цинк оксиду фенілтриметоксисиланом

Модифікування проводили без використання розчинників у реакторі з псевдорозрідженим шаром (Рис.2.4).



**Рис. 2.4.** Фото реактора з псевдорозрідженим шаром

## 2.3. Методи дослідження

2.3.1. Дослідження розподілу пор за розмірами та площі питомої поверхні нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом фізичної сорбції азоту

Найпоширенішим методом визначення структурних характеристик пористих тіл є метод низькотемпературної адсорбції азоту при 77,4 К. Аналізуючи ізотерми адсорбції азоту, можна зробити висновки про основні структурні характеристики пористих твердих тіл: ефективний діаметр пор  $d_n$ , питому поверхню  $S_{\text{пит}}$ , та сумарний об'єм пор  $V_n$  (на одиницю маси).

Цей метод є одним із провідних та найбільш поширених методів дослідження площі поверхні і характеристик пористої структури твердих матеріалів. Завдяки своїй чутливості та універсальності, він дозволяє отримати широкий спектр інформації як про пористі, так і про непористі зразки.

У межах дослідження вимірювання проводилися за температури 77 К протягом 12 годин з використанням сучасного автоматизованого апарата Quantachrome Quadrasorb evo (виробник – Anton Paar). Перед аналізом порошкоподібні зразки точної маси ретельно підготовлювали: спочатку рівномірно розтирали, після чого завантажували у спеціальні пробірки для фізисорбції. Для усунення залишків вологи та летких домішок, кожен зразок проходив процес попередньої дегазації — вакуумування впродовж 12 годин при температурі 80 °С.

Цей метод дозволяє визначити питому площу поверхні (за допомогою аналізу ізотерми адсорбції за моделлю БЕТ), а також дослідити розподіл пор за розмірами, що особливо актуально при роботі з мезо- та мікропористими матеріалами. Крім того, фізична адсорбція дає змогу простежити, як змінюються структурні характеристики поверхні після модифікації чи функціоналізації зразків, що важливо для подальшого використання матеріалів у каталізі, сорбції або сенсоричі.

Серед переваг цього методу слід відзначити простоту підготовки зразка, високу точність результатів і доступність за часом: аналіз не потребує складних хімічних реакцій або спеціального поводження з матеріалами. Завдяки цьому фізична сорбція азоту стала стандартним інструментом в арсеналі дослідників, які працюють з наноматеріалами, пористими структурами та композиційними системами.

### 2.3.2. Дослідження наявності функціональних груп на поверхні нанокаталізаторів методом ІЧ- спектроскопії

Один із найпоширеніших та ефективних методів для швидкого виявлення функціональних груп на поверхні твердих речовин — це інфрачервона (ІЧ)

спектроскопія. Її застосовують для підтвердження наявності або змін у структурі досліджуваних зразків, зокрема після проведення хімічної модифікації. Метод ґрунтується на здатності молекул поглинати інфрачервоне випромінювання у строго визначених діапазонах частот, що відповідають характеристичним коливанням хімічних зв'язків. Аналіз отриманих спектрів дозволяє зробити висновки про присутність певних функціональних груп, типи зв'язків і, в деяких випадках, про структуру молекул на поверхні матеріалу.

Проте варто зазначити, що ІЧ-спектроскопія має низку особливостей, які слід враховувати. Зокрема, точність методу залежить від ступеня чистоти зразка, оскільки навіть незначні домішки або наявність вологи можуть суттєво вплинути на результат. Через це зразки повинні бути добре висушеними та захищеними від дії атмосферної вологи під час підготовки і проведення аналізу. Крім того, зважаючи на обмеження щодо просторової роздільної здатності, дані ІЧ-спектроскопії рекомендується інтерпретувати у поєднанні з результатами інших методів — таких як ЯМР, термогравіметричний аналіз чи елементний аналіз.

У даному дослідженні застосовувався ІЧ-спектрометр з Фур'є-перетворенням THERMO NICOLET NEXUS FT-IR (США). Це сучасний високочутливий прилад, який дозволяє проводити спектральні дослідження у широкому діапазоні — від  $7800$  до  $350$   $\text{cm}^{-1}$ , з високою спектральною роздільною здатністю до  $0,09$   $\text{cm}^{-1}$ . Серед функцій приладу — можливість роботи в режимі трансмісії, відбиття та атенуйованого повного відбиття (ATR), що забезпечує гнучкість у виборі способу підготовки зразків. Прилад обладнаний надійним джерелом ІЧ-випромінювання, інтерферометром з високою стабільністю та детектором з низьким рівнем шуму, що забезпечує точне визначення навіть слабких сигналів.

В роботі метод інфрачервоної спектроскопії було застосовано для ідентифікації наявних у поверхневому шарі вихідного та модифікованих оксидів цинку функціональних груп, встановлення типу взаємодії з модифікаторами.

Широке застосування методу ІЧ-спектроскопії в аналізі хімічних сполук пояснюється тим, що коливальні спектри є специфічними і чутливими характеристиками молекул і їх якісна інтерпретація досить проста.

Спектроскопічні методи ґрунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, тобто на визначенні характеристик випромінювання, що поглинається, випромінюється або розсіюється в середній ІЧ-області довжин хвиль  $\lambda = 2,5\text{-}25$  мкм ( $4000\text{-}400\text{см}^{-1}$ ).

ІЧ-спектри зразків вихідних та модифікованих речовин реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США). Для цього приготувані зразки змішували з оптично чистим KBr із масовим співвідношенням 1:20. Вибір характеристичних смуг для ідентифікації окремих функціональних груп здійснювали, базуючись на даних, наведених у літературі.

У межах дослідження ІЧ-спектроскопія дала змогу виявити появу нових смуг поглинання, що вказує на успішне приєднання функціональних груп до поверхні досліджуваних зразків. Таким чином, метод виступає як підтверджуючий інструмент у вивченні процесу функціоналізації матеріалу.

2.3.3. Дослідження поверхні нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та підтвердження хімічного складу зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX)

Для комплексного аналізу морфології поверхні та хімічного складу нанокаталізаторів на основі оксиду цинку було застосовано поєднання сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Ці методи доповнюють один одного: SEM дозволяє отримати детальне зображення поверхні зразка, тоді як EDX забезпечує інформацію про його елементний склад.

Сканувальна електронна мікроскопія ґрунтується на принципі взаємодії сфокусованого електронного пучка з поверхнею твердого тіла. Електрони, проходячи через електромагнітні лінзи, досягають поверхні зразка та взаємодіють з його атомами, внаслідок чого виникає серія сигналів — зокрема, вторинні та зворотно розсіяні електрони. Їх реєстрація дозволяє формувати

висококонтрастні зображення з роздільною здатністю до нанометрового рівня. SEM дозволяє не лише візуалізувати поверхню з високим ступенем деталізації, але й оцінити форму, розміри та агрегативний стан наночастинок, що особливо актуально при дослідженні каталітичних систем. Метод придатний як для провідників, так і для ізоляторів, однак останні потребують нанесення провідного покриття. Також аналіз здійснюється за умов вакууму, що вимагає спеціальної підготовки зразків.

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія була використана як доповнення до SEM для ідентифікації елементного складу досліджуваних зразків та підтвердження наявності всіх присутніх у нанокompозиті компонентів. Під час EDX-аналізу рентгенівське випромінювання, яке генерується при зіткненні електронного пучка з атомами зразка, реєструється спеціальним детектором. Оскільки кожен хімічний елемент має унікальні енергетичні рівні, енергія випромінених рентгенівських квантів дозволяє точно ідентифікувати елементи, присутні в досліджуваній області. Метод дозволяє отримати напівкількісний аналіз складу, а також нанести карту розподілу окремих елементів на поверхні зразка.

Дослідження проводились на сканувальному електронному мікроскопі Tescan XE1A3, обладнаному високоточною системою детекторів (вторинних електронів, зворотно розсіяних електронів, пропущених електронів), системою енергодисперсійного аналізу EDAX, вакуумним шлюзом та кріоетапом виробництва Leica Microsystems. Така конфігурація забезпечує не лише отримання морфологічних зображень із високою просторовою роздільною здатністю, але й комплексне картування хімічного складу поверхні. Мікроскоп працює за технологією польової емісії та забезпечує роботу в широкому діапазоні енергій — від 200 В до 30 кВ, з максимальною роздільною здатністю до 1 нм у режимі високого вакууму.

2.3.4. Дослідження кристалічної структури нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом рентгенівської дифракції

В основі рентгенографічного аналізу лежить явище дифракції рентгенівських променів кристалами. Відомо, що для речовин в будь-якому агрегатному стані властивий певний ступінь упорядкованості. Найбільша впорядкованість характерна для твердих кристалічних тіл, які характеризуються періодичним повторенням у просторі деякої елементарної комірки, вузлами якої є атоми, йони або молекули. Відстані між вузлами в елементарній комірці (міжатомні відстані) складають декілька ангстрем, тобто мають той самий порядок, що й довжини хвиль рентгенівських променів. За цих умов, при взаємодії рентгенівських променів з твердим тілом виникає інтерференція та, оскільки в кристалі атоми розташовуються впорядковано, спостерігається чітка дифракційна картина. Таким чином, кристали виступають в ролі дифракційної ґратки для рентгенівських променів. З дифракційної картини можна охарактеризувати кристал.

Якщо в структурі наявні паралельно розміщені площини, відстані між якими однакові, вторинні промені будуть інтерферувати між собою. Інтенсивність їх в одних напрямках буде значно більша, ніж в інших. Сукупність таких площин називають просторовою групою, а відстань між ними – міжплощинною відстанню. У рентгенографії періодичні структури розглядаються як повторювані тривимірні ділянки електронної густини, а розміщення електронів всередині просторових груп визначає напрям і інтенсивність вторинних пучків. Взаємодія рентгенівського випромінювання із просторовими групами описується рівнянням Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.8)$$

де  $n$  – порядок випромінювання (як правило, рівний одиниці);  $\theta$  – кут, на який відхиляються рентгенівські промені;  $d$  – міжплощинна відстань.

Структуру вихідних нанопорошків оксиду цинку та композитів на їх основі вивчали на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 в області кутів  $2\theta=1-7^\circ$  на CuK $\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

Одержані дифрактограми є залежностями подвоєного кута  $\theta$  від відносної інтенсивності випромінювання.

### 2.3.5. Дослідження фотокаталітичної активності одержаних нанокаталізаторів методом спектрофотометрії

Для визначення фотокаталітичної активності одержаних нанокаталізаторів на основі цинк оксиду при розкладанні модельного забруднювача метиленового блакитного використовували метод спектрофотометричного аналізу на спектрофотометрі СФ-46. Цей метод полягає у вимірюванні поглинання світла речовиною в розчині на певній довжині хвилі. Кількість світла, що поглинається, прямо пропорційна концентрації речовини відповідно до закону Бугера–Ламберта–Бера. Під час аналізу через кювету з досліджуваним розчином пропускається монохроматичне світло, і прилад вимірює оптичну густину (абсорбцію). За допомогою калібрувального графіка або стандартної формули визначають концентрацію речовини в зразку.

Метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання світла розчином метиленового синього. Чим менше барвника залишається в розчині, тим слабше він поглинає світло на характерній довжині хвилі (в даній роботі 664 нм при денному світлі фотоелемент К).

Спочатку зробили калібрувальний графік (Рис.2.6.), який використовується для визначення концентрації метиленового синього у водному розчині шляхом вимірювання оптичної густини. Він представляє собою залежність оптичної густини від концентрації стандартних розчинів.

Для калібровки приготували стандартні водні розчини метиленового синього у дистильованій воді (табл. 2.1). Для цього приготували вихідний розчин із концентрацією барвника 50 мг/л. Наважку метиленового синього  $m=0,050$  г розчинили в 1 л дистильованої води. Одержаний розчин розбавили в 10 раз дистильованою водою і з нього готували розчини відповідної концентрації.

Таблиця 2.1. Залежність оптичної густини від концентрації водного розчину орнідазолу

C, мг/мл	D, Оптична густина
0,5	0,1
1	0,221
2,5	0,512
3	0,592
4	0,802
5	1,037
8	1,538

Калібрувальна крива, побудована за експериментально одержаними даними із лінеаризацією методом найменших квадратів, зображена на рис.2.6.

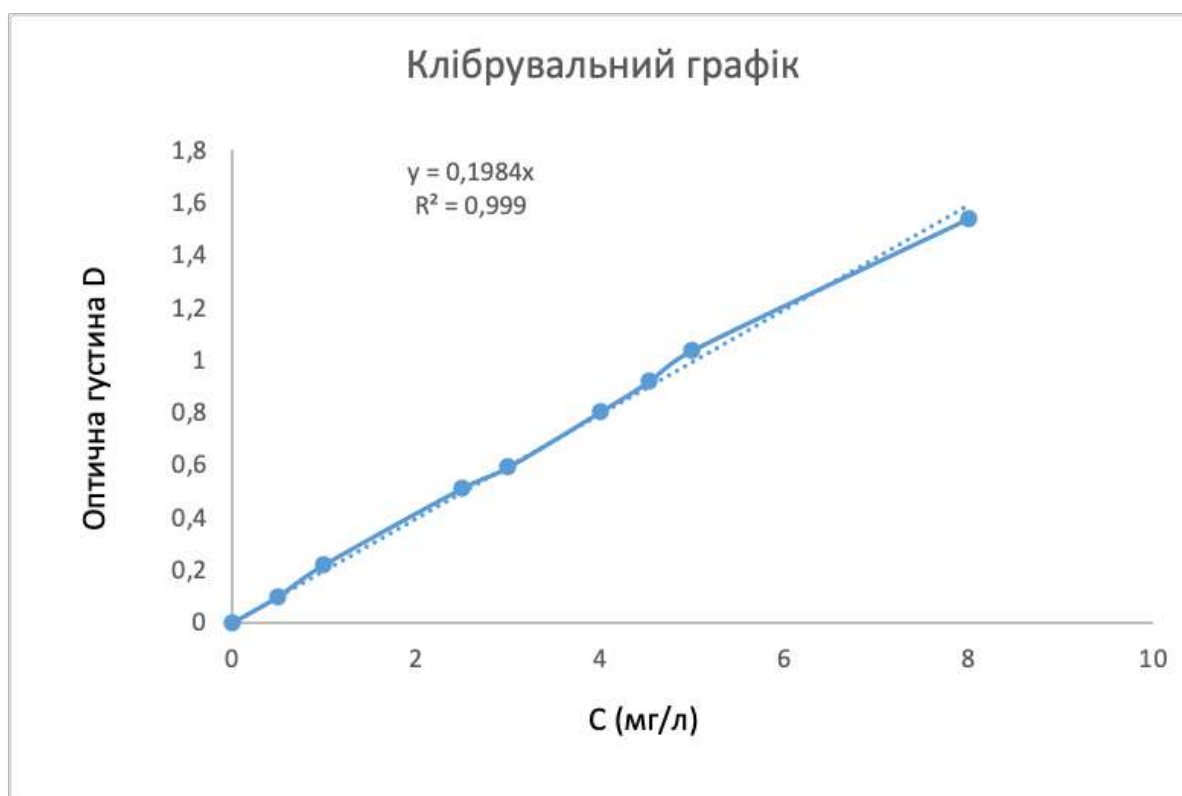
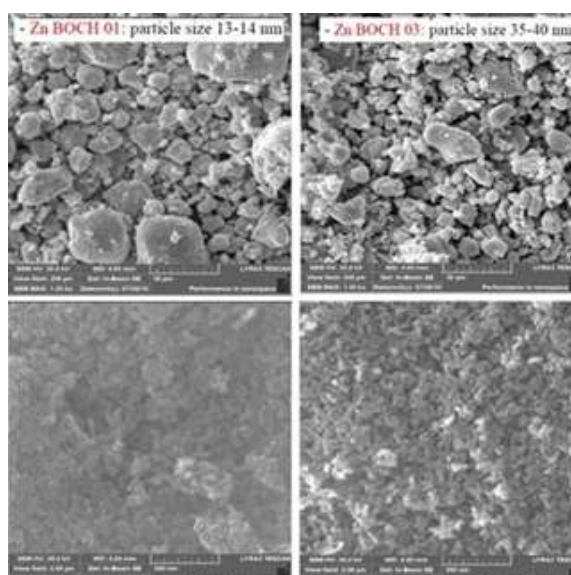


Рис.2.6. Калібрувальний графік для визначення концентрації метиленового синього у водному розчині спектрофотометричним методом  $\lambda=664$  нм.

## РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

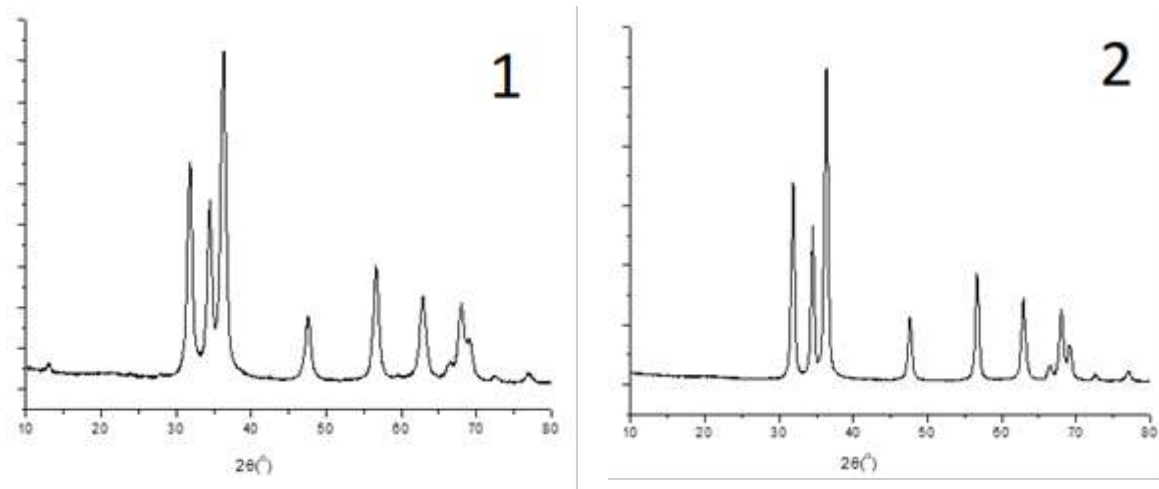
### 3.1. Аналіз морфології нанопорошків цинк оксиду

На малюнку нижче представлені зображення СЕМ вихідних нанопорошків оксиду цинку та відповідні рентгенограми цих матеріалів (Рис. 3.1.). Видно, що на мікронному рівні морфологія нанопорошків дуже подібна і є агрегатами/агломератами розміром одиниці і десятки мікрон. При більшому збільшенні морфологія продукту Voch\_01 не помітна. Однак у порошку Voch\_03 можна ідентифікувати частинки розміром менше 50 нм, що добре узгоджується зі специфікацією виробника.



**Рис. 3.1.** Мікрофотографії вихідних нанопорошків цинк оксиду Voch\_01 та Voch\_03

Для вивчення кристалічної структури нанопорошків оксиду цинку застосовувався метод рентгенівської дифракції. На рисунку наведені дифрактограми нанопорошків цинк оксиду Voch\_01 та Voch\_03. Присутність чітких дифракційних піків вказує на наявність кристалічної структури для обох матеріалів (Рис.3.2.).

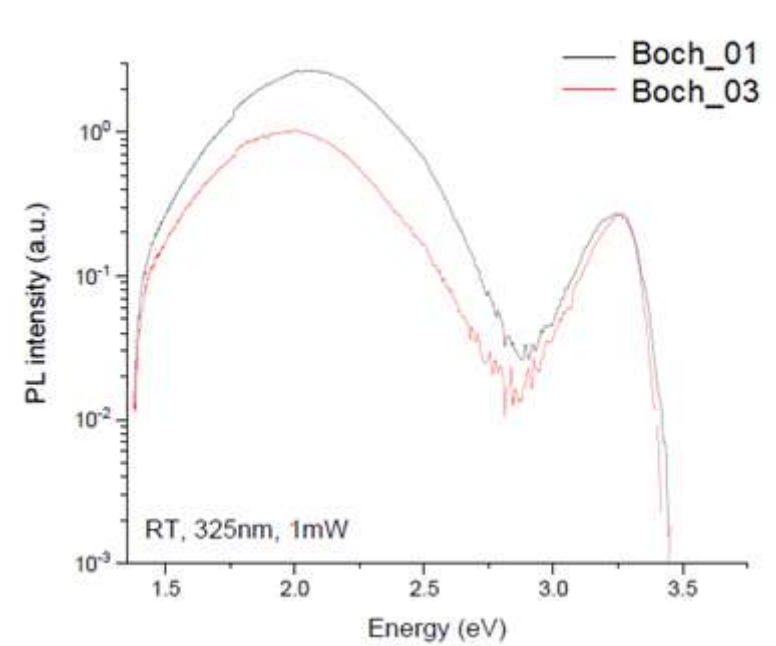


**Рис. 3.2.** Рентгенівські дифрактограми вихідних нанопорошків цинк оксиду Voch\_01 (1) та Voch\_03 (2)

Порівнюючи інтенсивності піків та їх положення щодо кутів дифракції  $2\theta$  зі значеннями, наведеними в JCPDS для рентгенівської дифракції оксиду цинку, було виявлено, що дані матеріали мають гексагональну решітку. Крім того, на основі формули Дебая–Шеррера було визначено середній розмір кристалітів для обох зразків. Для цинк оксиду Voch\_01 розмір кристалітів становить 20 нм, а для Voch\_03 – 50 нм. Це добре узгоджується із вищевикладеними даними.

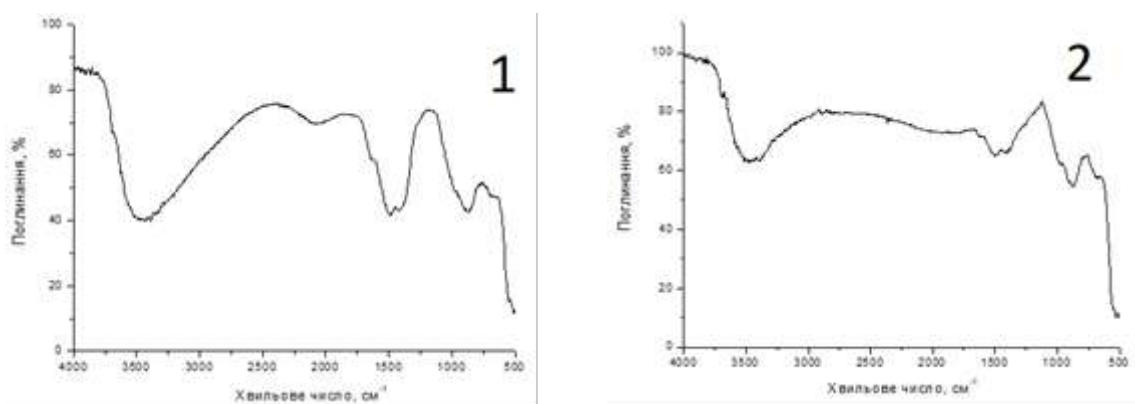
Отже, морфологія на мікронному рівні двох матеріалів приблизно однакова і являє собою агрегати/агломерати розміром десятки мікрон. Кристалічна структура матеріалу Voch\_01 краще виражена, ніж у Voch\_03, що дозволяє очікувати ефективнішої дії в якості каталізатора.

Для додаткової інформації про електронну структуру нанопорошків було виміряно спектри фотолюмінесценції, які представлені на рис. 3.3.



**Рис. 3.3.** Спектри фотолюмінесценції зразків Boch\_01 та Boch\_03 при кімнатній температурі, при збудженні лазером ZnO 325 нм

Зазвичай у спектрах фотолюмінесценції ZnO, крім основної зонної смуги присутня смуга фотолюмінесценції у видимому діапазоні (1,5-3,0 електрон-вольт), за якими можна судити про ступінь дефектності структури. Спектри фотолюмінесценції двох матеріалів дуже подібні. Єдина відмінність – у зразку Boch\_01 відносна інтенсивність «дефектної смуги» дещо більша, ніж у Boch\_03, що говорить про більшу міру дефектності (Рис.3.4.).



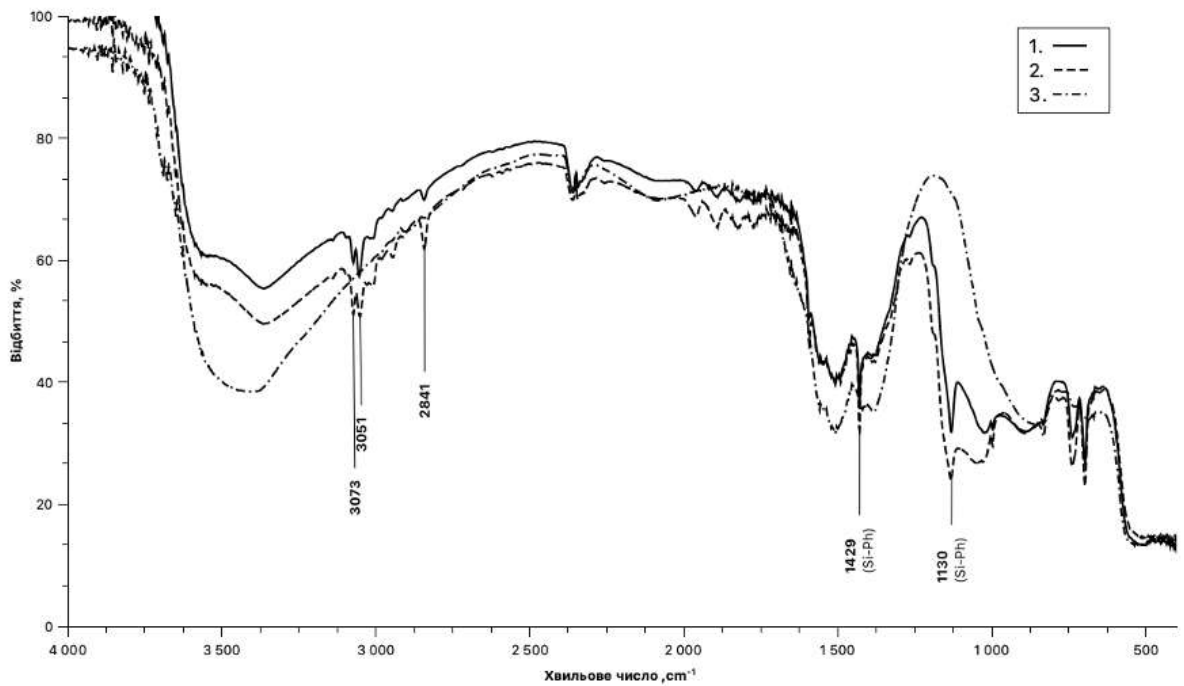
**Рис. 3.4.** ІЧ-спектри зразків вихідних порошоків ZnO типу Boch\_01 (1) та Boch\_03 (2)

В ІЧ-спектрі вихідних нанопорошків ZnO наявне широке поглинання в діапазоні 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$  в результаті накладення смуг валентних коливань гідроксильних груп і адсорбованих молекул води. Полоса при 1600  $\text{cm}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням Н-О-Н і відповідає наявності в досліджуваних зразках води в незв'язаному вигляді, яка не видаляється повністю в процесі сушіння. Ледь помітні коливання при 2925 і 2855  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним симетричним та асиметричним коливанням  $\text{CH}_2$ -груп, а смуги при 1465 і 1425  $\text{cm}^{-1}$  характеризують деформаційні коливання R-O-H. Це пов'язано із залишками спирту, який використовують в процесі високоенергетичного механічного помолу з урахуванням наступного м'якого сушіння. В ІЧ-спектрах досліджуваних ультрадисперсних порошків ZnO також присутні лінії поглинання при 875  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають коливанням зв'язку O-C-O та зазвичай спостерігається при спектроскопічних вимірах без вакууму. Характеристичними смугами, що є характерними безпосередньо для ZnO, є смуга при 500  $\text{cm}^{-1}$  і вузька смуга поглинання при 675  $\text{cm}^{-1}$ , що спостерігаються при деформаційних коливаннях зв'язків Zn=O.

### 3.2. Аналіз одержаних нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом ІЧ спектроскопії

Для того, щоб впевнитись у приєднанні функціональних груп після синтезу нанокаталізаторів на основі цинк оксиду було проведено дослідження поверхні функціоналізованих зразків методом ІЧ-спектроскопії.

ІЧ-спектри вихідного порошку ZnO, продукту після його модифікування до відмивання спиртом та після представлено на Рис.3.5.



**Рис.3.5.** ІЧ спектри нанокаталізатора на основі ZnO:

1 – ZnO-Phen (каталізатор на основі ZnO, функціоналізований фенільними групами після промивання етанолом з метою відмивання залишкових некоординуваних молекул модифікатора). 2 – ZnO-Phen (каталізатор на основі ZnO, функціоналізований фенільними групами). 3 – початковий ZnO.

На спектрі функціоналізованого зразка (спектр 1) з'являються нові смуги поглинання, які відсутні у спектрі початкового ZnO (спектр 3), зокрема у ділянках  $3073\text{ cm}^{-1}$ ,  $3051\text{ cm}^{-1}$  та  $2841\text{ cm}^{-1}$ . Вони відповідають валентним коливанням C–H зв'язків, що характерні для ароматичних систем. Це свідчить про наявність фенільних фрагментів на поверхні зразка.

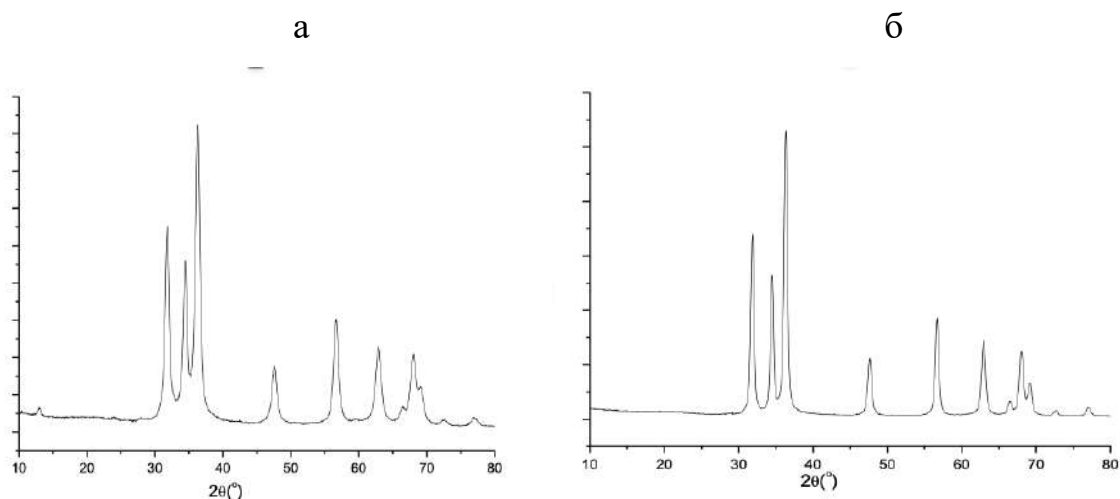
Окрім того, у спектрі присутні чітко виражені смуги при  $1429\text{ cm}^{-1}$  та  $1130\text{ cm}^{-1}$ , які можна співвіднести з деформаційними коливаннями зв'язків Si–Ph, що є підтвердженням присутності фенілсилоксанового фрагмента.

Після обробки зразка спиртом (спектр 2) спостерігається зменшення інтенсивності окремих смуг, що може свідчити про успішне вилучення залишкових неадсорбованих або слабо зв'язаних молекул модифікатора, тоді як основні характерні смуги залишаються, підтверджуючи стабільність ковалентно приєднаних фенільних груп.

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії демонструють успішну функціоналізацію поверхні ZnO фенільними групами за участю фенілтриметоксисилану, а також стійкість утвореного покриття до промивання.

### 3.3. Аналіз кристалічності структури одержаних нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом рентгенівської дифракції

Кристалічну структуру вихідного наноматеріалу на основі оксиду цинку, а також нанокаталізатора, модифікованого фенілтриметоксисиланом, було досліджено за допомогою методу рентгенівської дифракції (XRD). Відповідні дифрактограми подано на Рис. 3.6: зразок а відповідає немодифікованому ZnO, тоді як зразок б — функціоналізованому фенільними групами оксиду цинку.



**Рис 3.6.** Рентгенівські дифрактограми нанопорошку вихідного (а) та модифікованого фенілсилільними групами цинк оксиду (б)

Наявність інтенсивних і чітко виражених піків на обох спектрах свідчить про збереження кристалічної структури ZnO навіть після процесу модифікації. Типове розташування дифракційних сигналів у зразку відповідає гексагональній фазі цинку оксиду з вюрцитовою структурою (відповідно до картки PDF №36-1451- номер картки у базі ICDD (International Centre for Diffraction Data), яка відповідає гексагональній (вюрцитовій) фазі ZnO). Основні піки спостерігаються у ділянках  $2\theta \approx 31.8^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $68.0^\circ$ , що відповідає атомним

площинам у кристалічних решітках (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) відповідно.

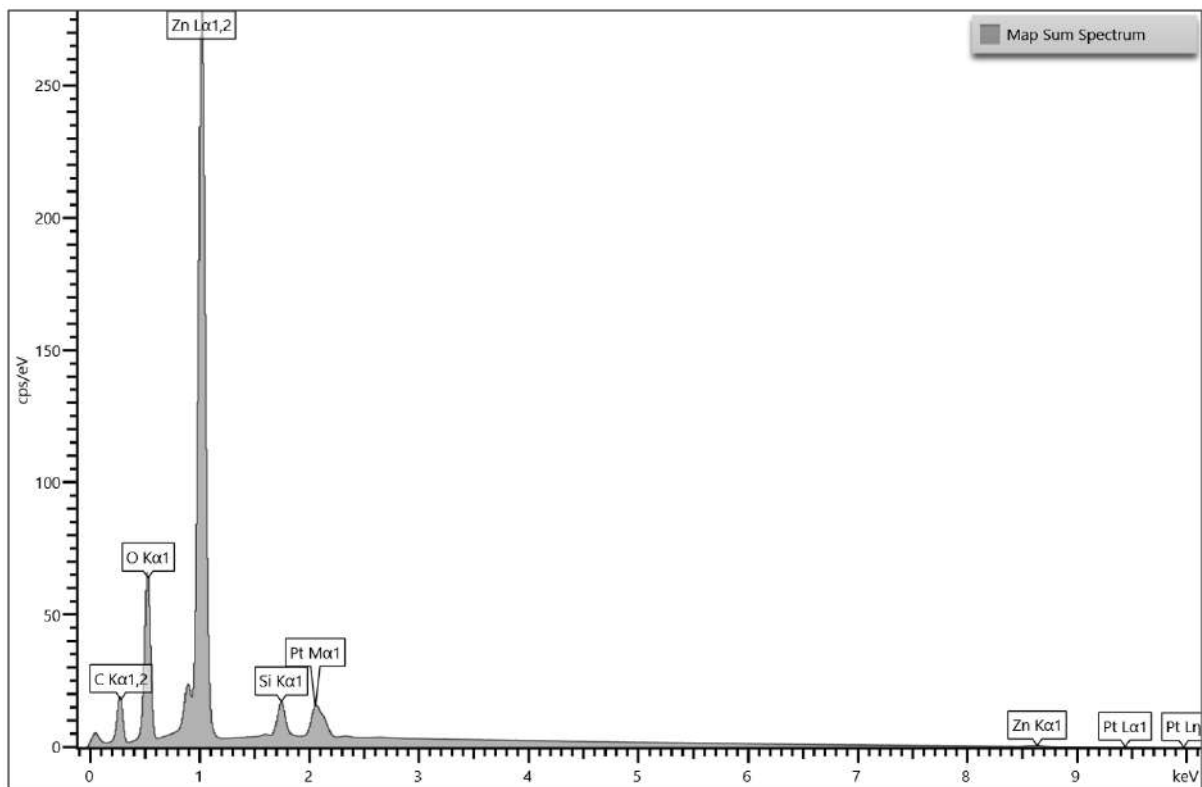
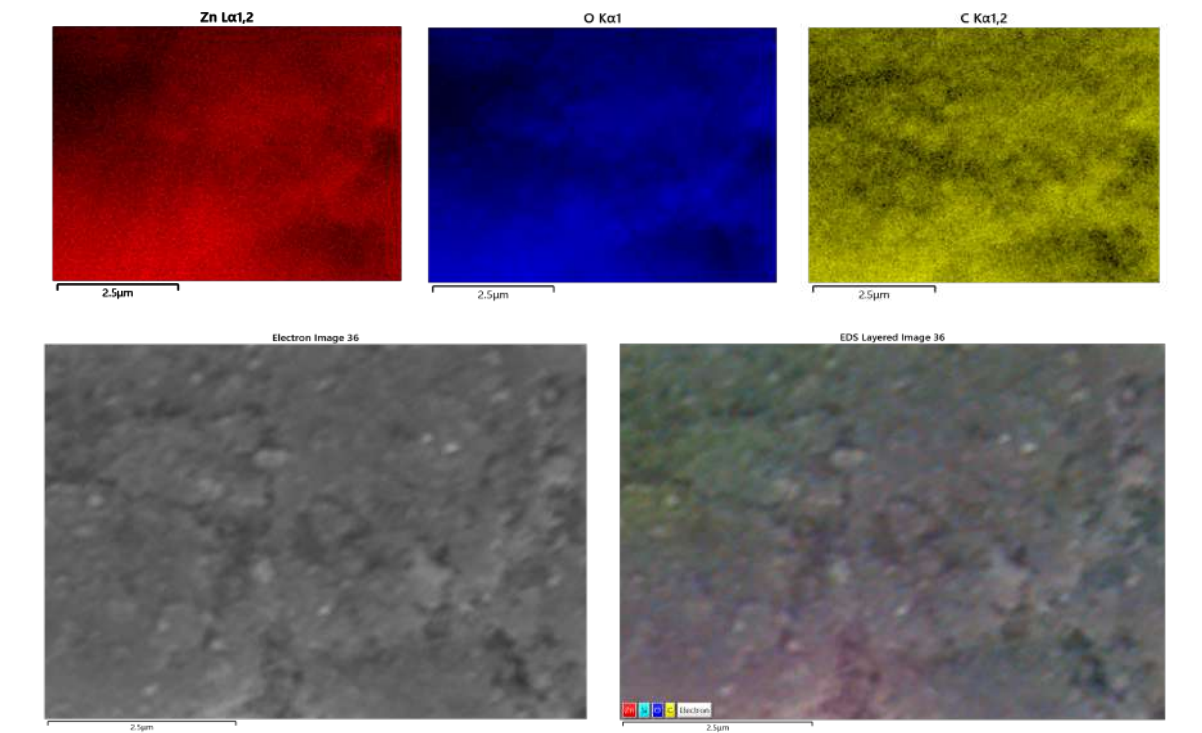
Порівняння дифрактограм показує, що після модифікації зразка зміни в положенні піків відсутні, що свідчить про збереження фазової чистоти матеріалу. Невелике зменшення інтенсивності окремих піків або їх незначне розширення може бути зумовлене поверхневою модифікацією та частковою дезорієнтацією кристалітів, що характерно для покриття органічними групами. Водночас відсутність нових піків або аморфного фону свідчить про те, що функціоналізація не призвела до формування нової фази чи втрати кристалічності.

Таким чином, за результатами XRD-аналізу можна зробити висновок, що нанесення фенільних груп за допомогою фенілтриметоксисилану не впливає негативно на кристалічну будову ZnO, що зберігає свою вихідну структуру після модифікації.

3.4. Аналіз дослідження поверхні нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та підтвердження хімічного складу зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX)

Для дослідження морфологічних особливостей та хімічного складу поверхні нанокаталізаторів на основі оксиду цинку були використані методи сканувальної електронної мікроскопії (SEM) у поєднанні з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (EDX). Аналіз проводився на низці зразків, модифікованих різними добавками: кремнеземом ( $\text{SiO}_2$ ), фенілтриметоксисиланом ( $\text{Ph-Si(OMe)}_3$ ).

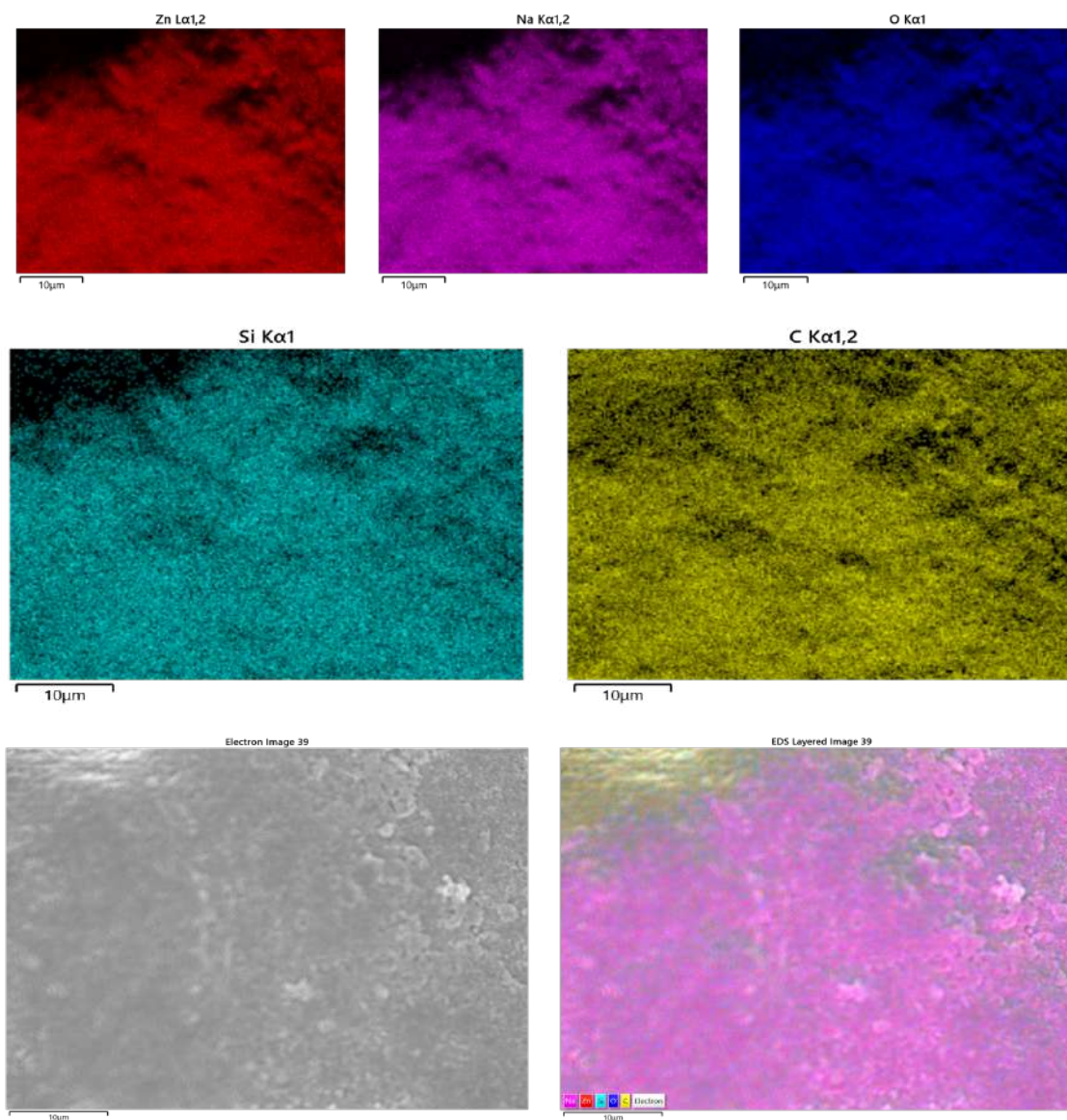
3.4.1. Підтвердження хімічного складу зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX)

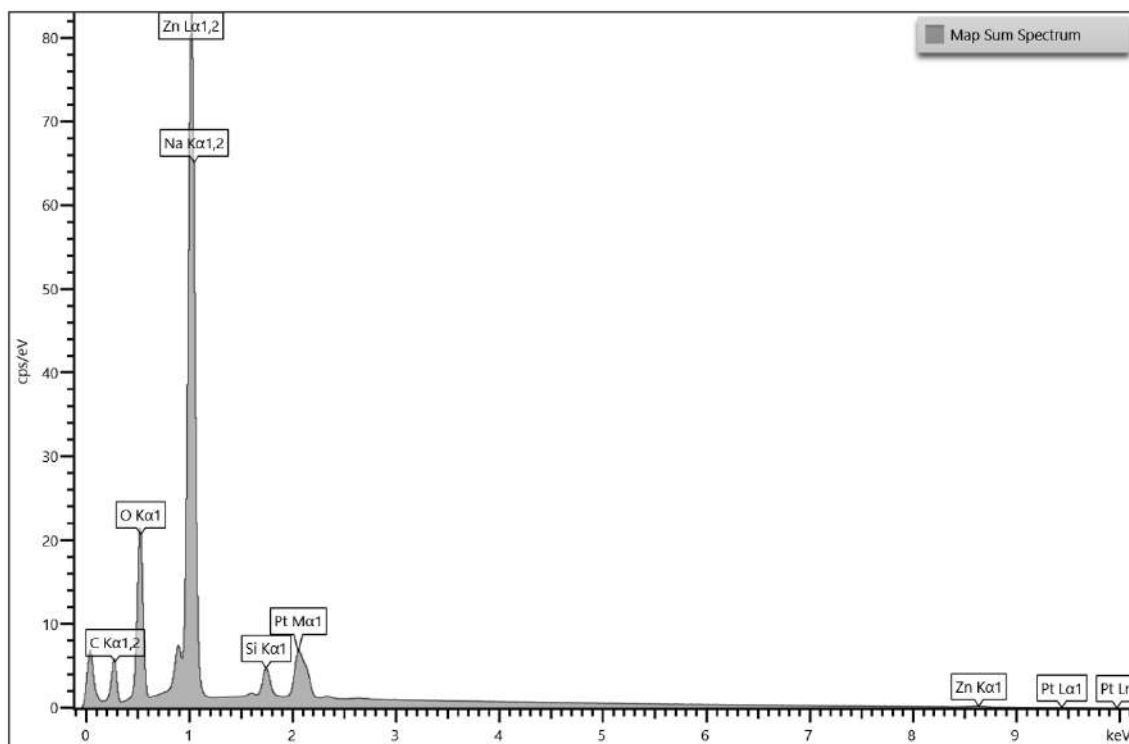


Map Sum Spectrum									
Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Name	Factory Standard	Standardization Date
C	EDS	K series	4.80	0.04797	12.63	0.05	C Vit	Yes	
O	EDS	K series	42.35	0.14251	15.90	0.03	SiO2	Yes	
Si	EDS	K series	5.09	0.04035	2.92	0.01	SiO2	Yes	
Zn	EDS	L series	96.54	0.96537	68.55	0.05	Zn	Yes	
Total					100.00				

Табл. 3.1. Результати елементного аналізу зразка (модифікованого фенільними групами цинк оксиду BOCSH\_01) за допомогою EDX

Результати елементного аналізу за допомогою EDX (Табл.3.1.) підтверджують значний вміст цинку — 68.55 мас.%, що свідчить про збереження домінуючої фази ZnO навіть після модифікації. Присутність кремнію (2.92 мас.%) та вуглецю (12.63 мас.%) вказує на наявність фенілсилоксанового фрагмента.



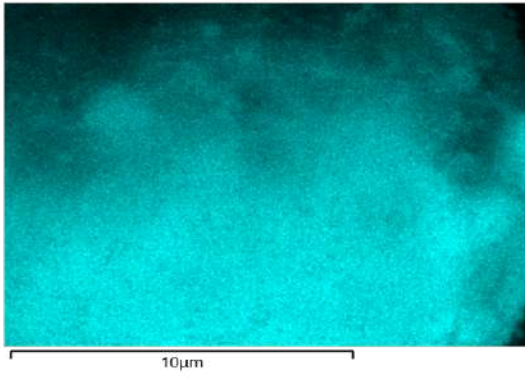


Map Sum Spectrum									
Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Name	Factory Standard	Standardization Date
C	EDS	K series	1.41	0.01414	12.24	0.07	C Vit	Yes	
O	EDS	K series	13.52	0.04550	16.66	0.05	SiO2	Yes	
Na	EDS	K series	1.29	0.00545	2.21	0.09	Albite	Yes	
Si	EDS	K series	1.33	0.01057	2.54	0.02	SiO2	Yes	
Zn	EDS	L series	28.07	0.28073	66.35	0.09	Zn	Yes	
Total					100.00				

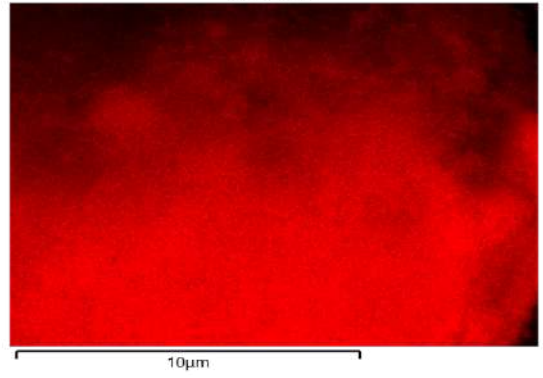
Табл. 3.2. Результати елементного аналізу зразка (модифікованого фенільними групами цинк оксиду VOCSH\_03) за допомогою EDX

Для зразка ZnO\_VOCSH\_03\_Phenyl (Табл. 3.2.) вміст Zn дещо нижчий (64.88 мас.%), що може бути пов'язано з більшим ступенем поверхневої модифікації, про що свідчить також підвищена частка вуглецю (12.28 мас.%).

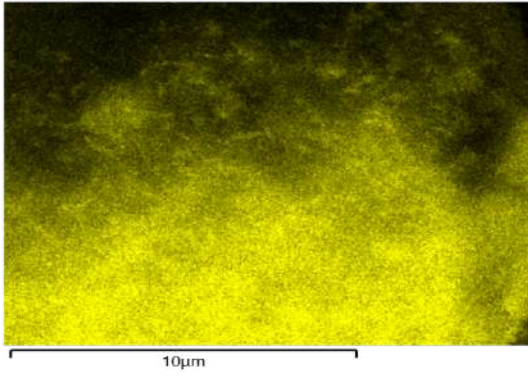
Zn L $\alpha$ 1,2



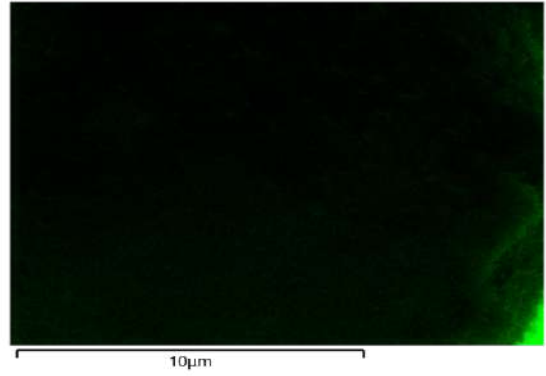
Na K $\alpha$ 1,2



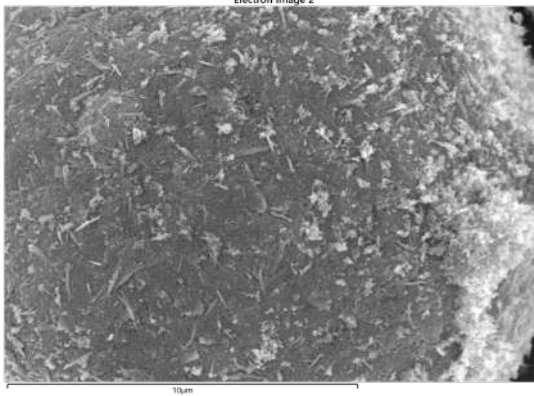
O K $\alpha$ 1



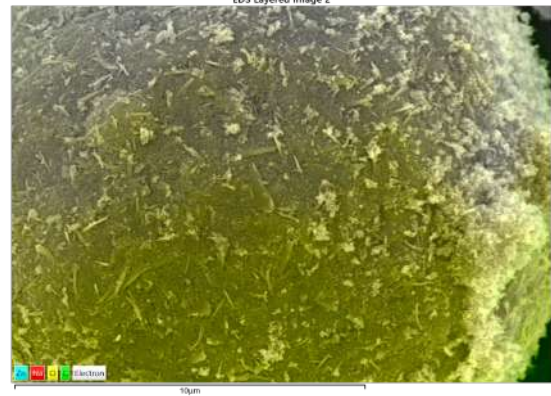
C K $\alpha$ 1,2

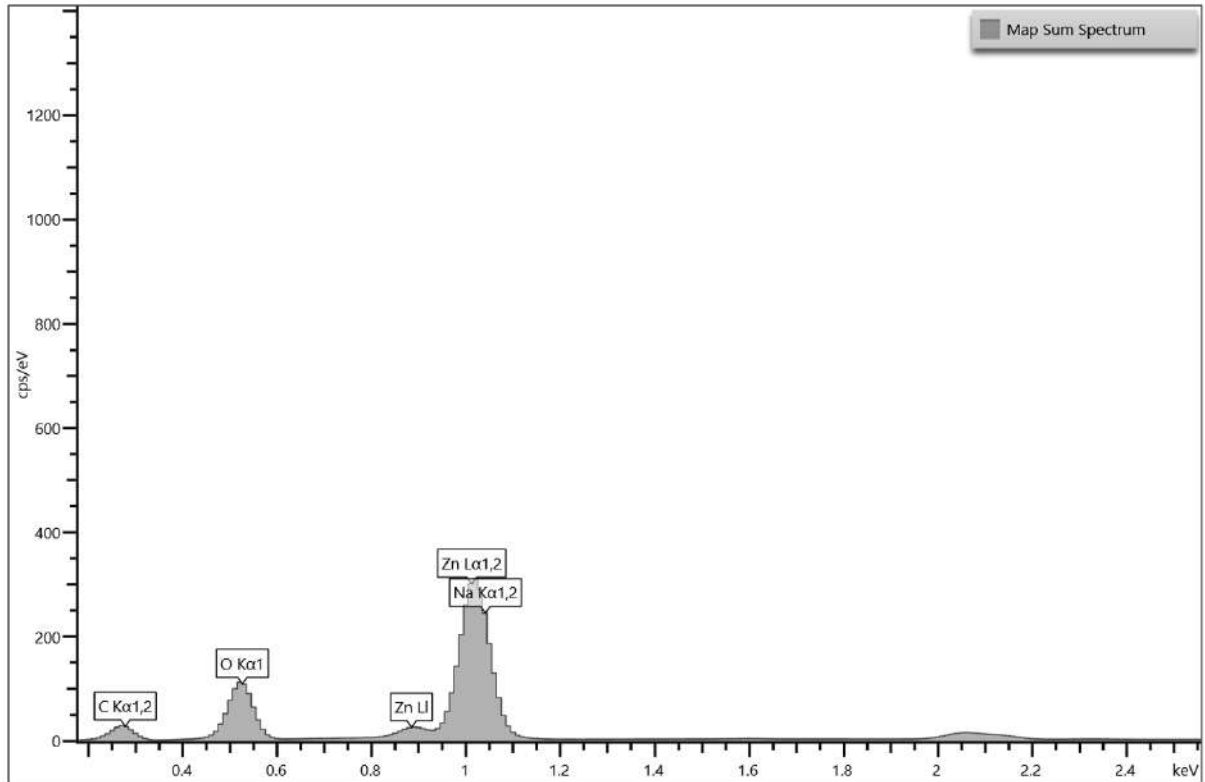


Electron Image 2



EDS Layered Image 2



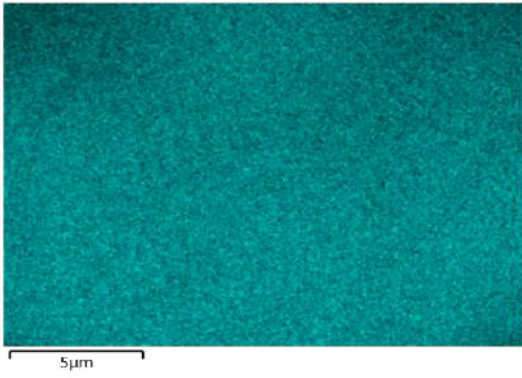


Map Sum Spectrum										
Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Name	Factory Standard	Standardization Date
C	EDS	K series	7.53	0.07525	14.40	0.03	33.43	C Vit	Yes	
O	EDS	K series	73.44	0.24715	21.49	0.02	37.46	SiO2	Yes	
Na	EDS	K series	5.54	0.02337	2.24	0.04	2.71	Albite	Yes	
Zn	EDS	L series	105.82	1.05820	61.87	0.04	26.39	Zn	Yes	
Total					100.00		100.00			

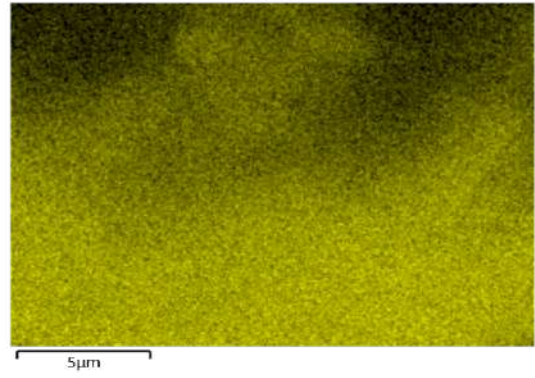
*Табл. 3.3.* Результати елементного аналізу зразка (не модифікованого цинк оксиду BOCSH\_01) за допомогою EDX

Порівняння з немодифікованими зразками (Табл. 3.3.) показує, що вихідний зразок містить 61.87 мас.% Zn, при незначному вмісті С та Si, що очікувано для чистого ZnO.

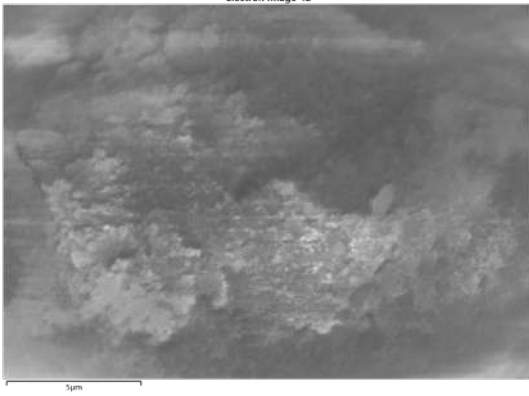
Si K $\alpha$ 1



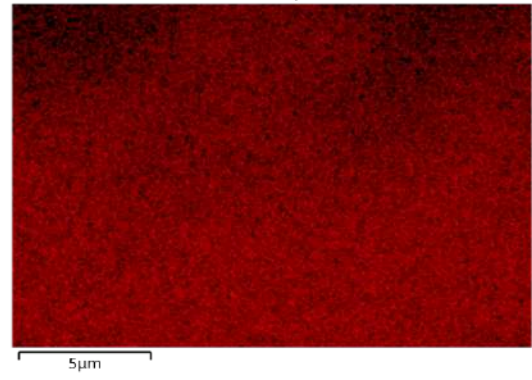
O K $\alpha$ 1



Electron Image 42



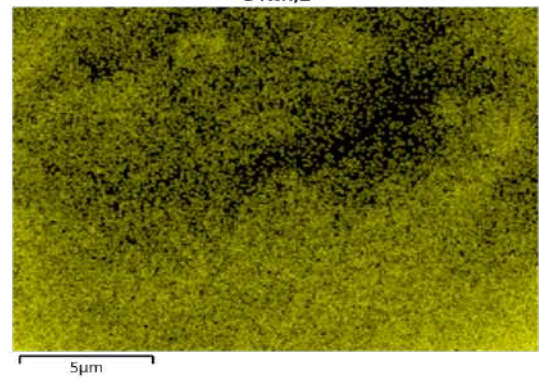
Zn L $\alpha$ 1,2

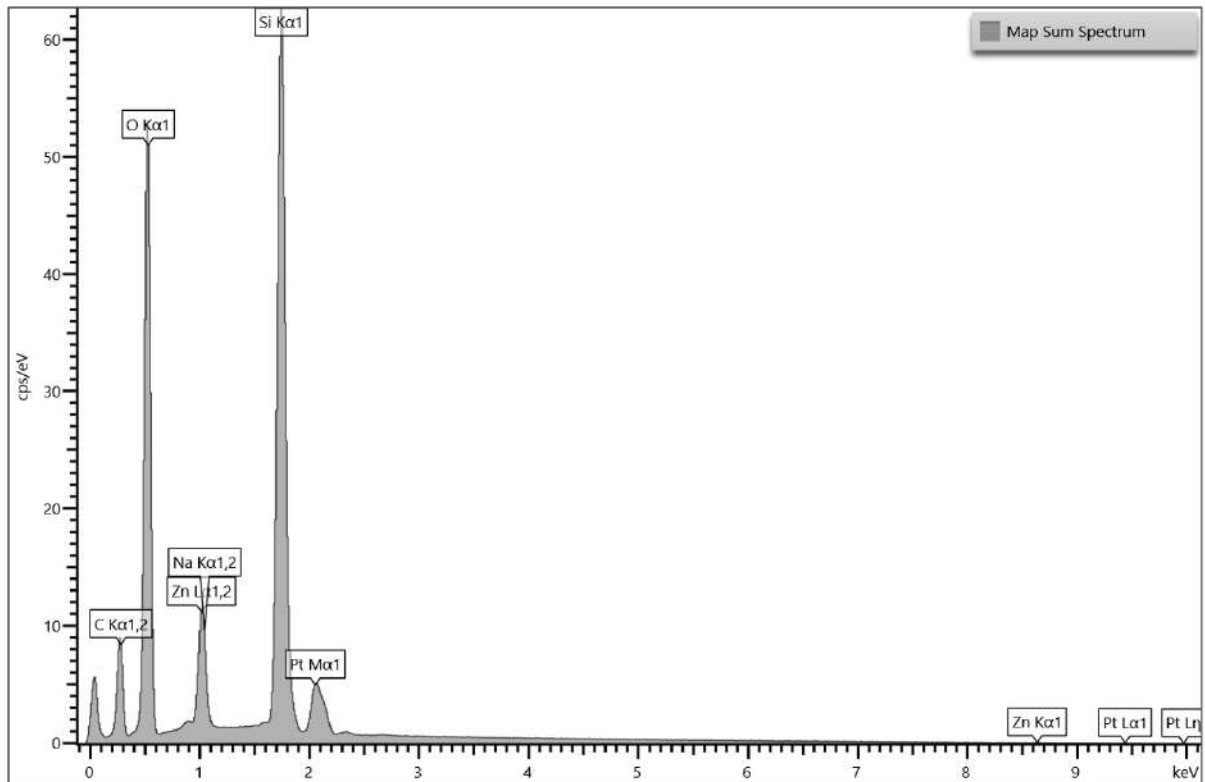


EDS Layered Image 42



C K $\alpha$ 1,2





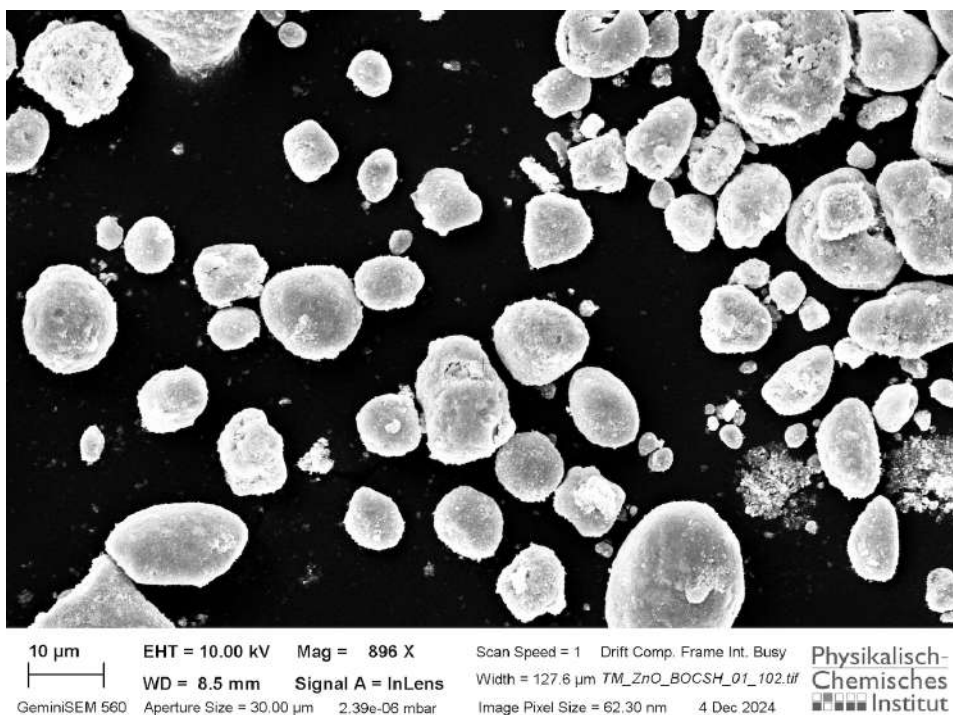
Map Sum Spectrum									
Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Name	Factory Standard	Standardization Date
C	EDS	K series	2.28	0.02277	18.22	0.11	C Vlt	Yes	
O	EDS	K series	34.84	0.11724	40.17	0.09	SiO2	Yes	
Na	EDS	K series	0.48	0.00204	0.50	0.04	Albite	Yes	
Si	EDS	K series	24.14	0.19127	32.71	0.08	SiO2	Yes	
Zn	EDS	L series	3.38	0.03379	8.39	0.07	Zn	Yes	
Total					100.00				

Табл. 3.4. Результати елементного аналізу зразка (модифікованого цинк оксиду BOCSH\_01 кремнеземом) за допомогою EDX

Аналогічно, у зразках на основі ZnO–SiO<sub>2</sub> (Табл.3.4.) вміст цинку суттєво нижчий (8.39 мас.%), що пояснюється високим вмістом кремнію (32.71 мас.%) і кисню (40.17 мас.%), характерним для системи з переважанням SiO<sub>2</sub>.

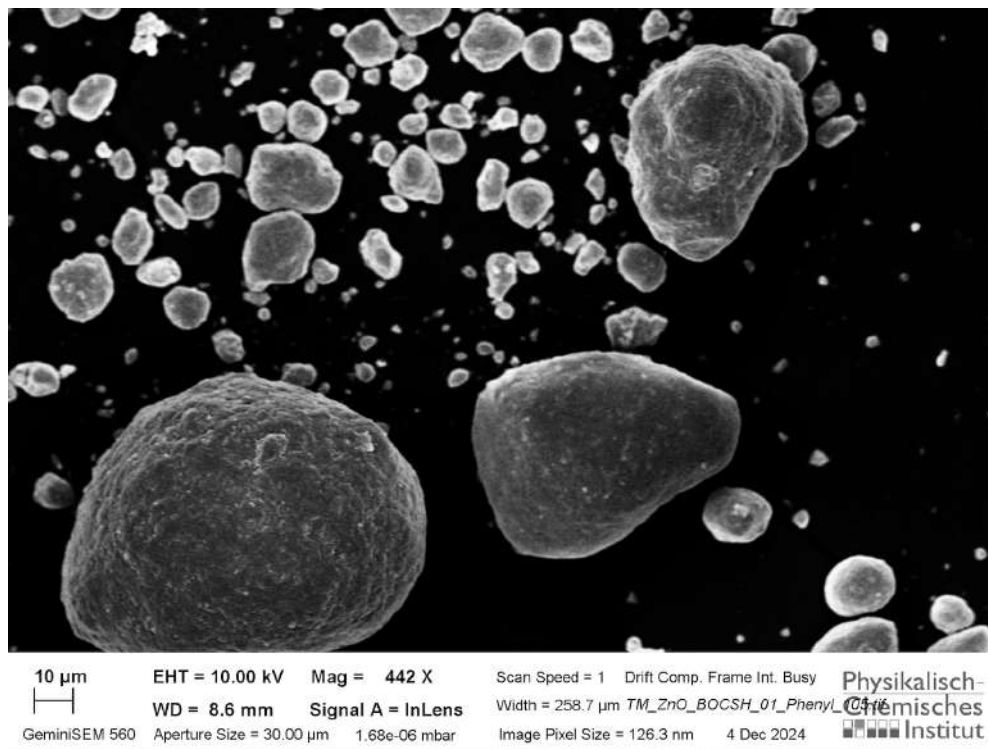
Видно, що модифіковані каталізатори зберігають значну частку ZnO, що важливо для забезпечення їх фотокаталітичної активності.

### 3.4.2. Підтвердження дрібнодисперсної структури каталізаторів сканувальної електронної мікроскопії (SEM)



**Рис. 3.7.** Чистий не модифікований зразок ZnO (ZnO BOCSH 01)

У зразку немодифікованого ZnO BOCSH 01 (Рис. 3.7.) спостерігається типовий для ZnO агломерат дрібнодисперсних частинок із порівняно рівномірним розподілом. Частинки мають неправильну форму і формують пухку, розгалужену структуру з наявними міжчастинковими порами. Така морфологія сприятлива для фотокаталітичних процесів, оскільки забезпечує велику питому площу поверхні, доступну для взаємодії з молекулами забрудників.



**Рис. 3.8.** Цинк оксид модифікований фенільними групами

Після функціоналізації ZnO фенільними групами (Рис. 3.8.) спостерігаються певні зміни: поверхня частинок стає візуально більш зглаженою та щільнішою, в окремих зонах видно утворення оболонкоподібних структур, які можуть відповідати органічному покриттю, сформованому внаслідок хімічного приєднання фенілсилоксанових фрагментів. Агломерація частинок дещо зростає, що, ймовірно, зумовлено додатковими міжмолекулярними взаємодіями між органічними групами.

Таким чином, SEM підтверджує наявність дрібнодисперсної структури каталізаторів, а результати EDX дозволяють якісно і напівкількісно оцінити ефективність модифікації та присутність цільових компонентів у складі матеріалів.

Загалом, функціоналізація не призвела до втрати наноструктури або значного зменшення пористості, однак її вплив чітко простежується на рівні зміни поверхневої морфології, що також узгоджується з результатами ІЧ-спектроскопії та елементного складу (EDX). Такі зміни свідчать про успішне

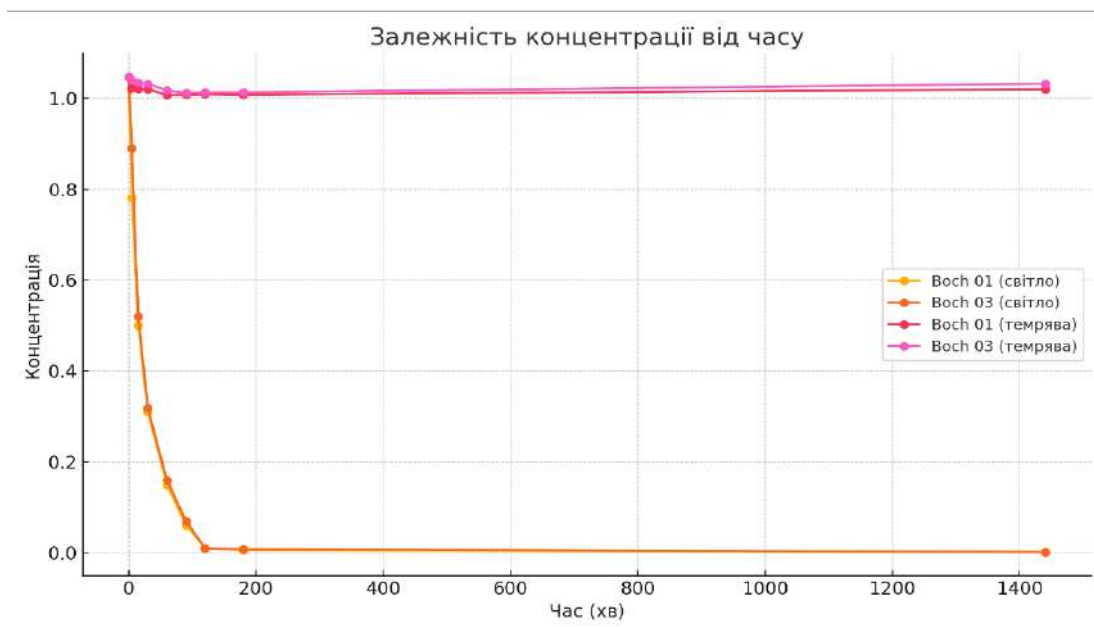
покриття поверхні оксиду цинку органічними фрагментами, що може впливати як на його хімічну активність, так і на фотокаталітичну селективність.

### 3.5. Аналіз дослідження фотокаталітичної активності одержаних нанокаталізаторів методом спектрофотометрії

Спочатку перевірили як діють різного розміру наночастинки ZnO (ZnO\_VOCH\_01 та ZnO\_VOCH\_03). Для цього у чотири стакани налили по 100 мл води та додали по 100 мг ZnO двох різних виробників (у два стакани одного виробника та у два іншого). Після змішування обробили ультразвуком для кращого перемішування протягом 3 хв. Через 5 хв відібрали з кожного стакану по 5 мл розчину і центрифугували протягом 10 хвилин на швидкості 8000 об/хв . Потім визначали концентрації у розчинах. Так робили з різним часовим інтервалом (Табл. 3.5.).

час (хв)	С (концентрація)			
	VoCh 01 (світло)	VoCh 03 (світло)	VoCh 01 (темрява)	VoCh 03 (темрява)
0	5,277217742	5,277217742	5,277217742	5,277217742
5	3,936491935	4,485887097	5,151209677	5,241935484
15	2,52016129	2,620967742	5,146169355	5,216733871
30	1,5625	1,607862903	5,141129032	5,201612903
60	0,756048387	0,806451613	5,075604839	5,126008065
90	0,302419355	0,352822581	5,080645161	5,100806452
120	0,055443548	0,050403226	5,085685484	5,105846774
180	0,030241935	0,040322581	5,080645161	5,105846774
1440	0,010080645	0,010080645	5,141129032	5,201612903

Табл.3.5. Зміна концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією різних розмірів частинок цинк оксиду (ZnO\_VOCH\_01 та ZnO\_VOCH\_03) за різних умов (при світлі та темряві)



**Рис. 3.9.** Графік залежності зміни концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією різних розмірів частинок цинк оксиду (ZnO\_VOCH\_01 та ZnO\_VOCH\_03) за різних умов (при світлі та темряві)

На графіку видно, що обидва зразки проявляють високу фотокаталітичну активність при освітленні (Рис.3.9). Вже протягом перших 60 хвилин концентрація метиленового синього знижується більш ніж на 90%, а повна деградація барвника (до нульової концентрації) спостерігається приблизно через 180 хвилин. Це свідчить про високу швидкість реакції та активне поглинання світла з подальшим генеруванням активних форм кисню, що розкладають органічне забруднення.

Цікаво, що зразок ZnO\_Voch\_01 (світло) демонструє незначно кращу динаміку деградації, ніж ZnO\_Voch\_03, що може бути пов'язано з морфологічними особливостями або підвищеною питомою площею поверхні.

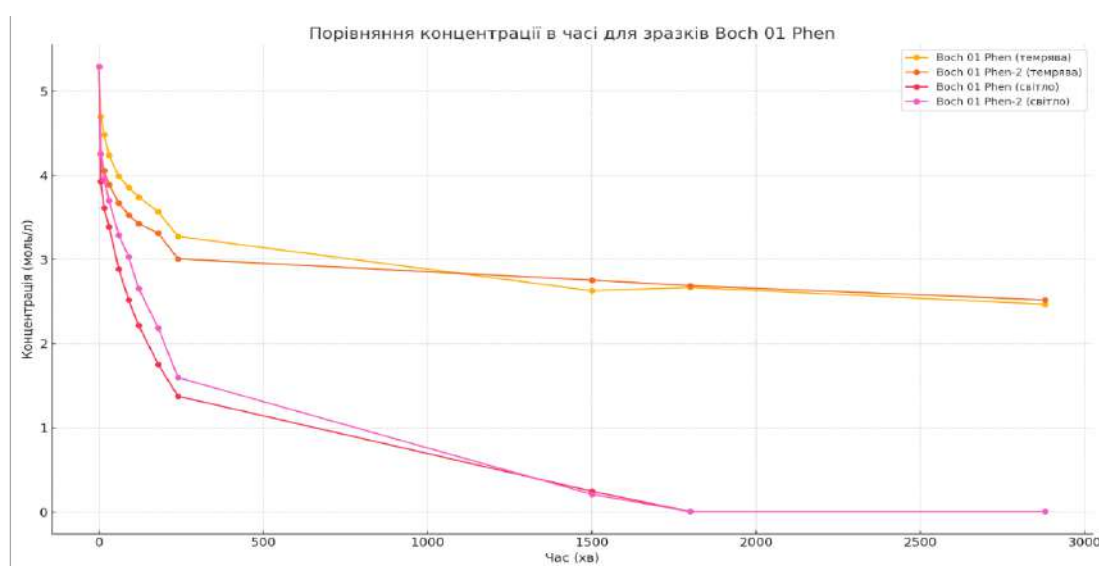
Водночас, у темряві (ZnO\_Voch\_01 та ZnO\_Voch\_03 темрява) концентрація метиленового синього майже не змінюється з часом, що підтверджує, що процес деструкції є саме фотокаталітичним, тобто потребує активації світлом. Це свідчить про відсутність значного впливу сорбційних процесів у темряві.

Загалом, отримані результати свідчать про високу ефективність нанокаталізаторів на основі ZnO у фотодеградації барвників, що дозволяє розглядати їх як перспективні матеріали для очищення стічних вод від органічних забруднень, а також є хорошою основою для покращення цих властивостей.

Для зменшення агрегації та покращення адсорбційних властивостей вихідних порошків цинк оксиду було проведено модифікування їх поверхні фенілтриметоксисиланом.

час (хв)	C (концентрація)			
	Boch 01 Phen (темрява)	Boch 01 Phen - 2(темрява)	Boch 01 Phen (світло)	Boch 01 Phen-2 (світло)
0	5,29233871	5,29233871	5,29233871	5,29233871
5	4,697580645	4,259072581	3,931451613	4,259072581
15	4,485887097	4,057459677	3,61391129	3,956653226
30	4,233870968	3,891129032	3,392137097	3,699596774
60	3,991935484	3,674395161	2,888104839	3,291330645
90	3,855846774	3,533266129	2,52016129	3,034274194
120	3,744959677	3,427419355	2,217741935	2,65625
180	3,568548387	3,316532258	1,754032258	2,1875
240	3,276209677	3,009072581	1,376008065	1,597782258
1500	2,631048387	2,757056452	0,246975806	0,211693548
1800	2,671370968	2,691532258	0,005040323	0,005040323
2880	2,469758065	2,52016129	0,005040323	0,005040323

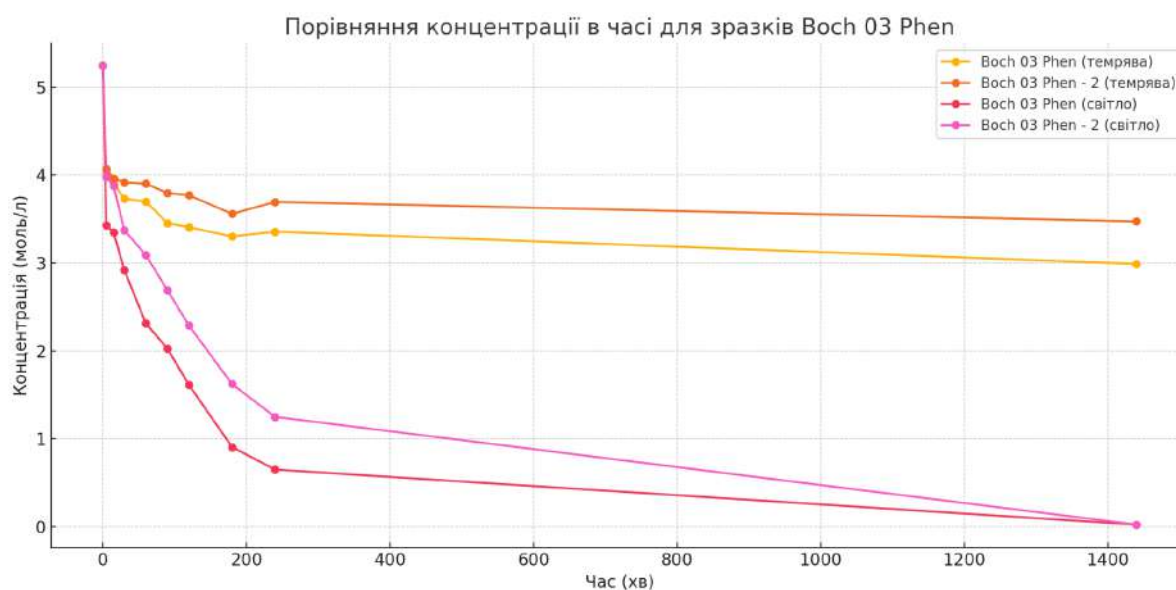
Табл. 3.6. Зміна концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду (ZnO\_BOCH\_01) фенільними групами за різних умов (при світлі та темряві)



**Рис. 3.10.** Графік залежності зміни концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду (ZnO\_BOCH\_01) фенільними групами за різних умов (при світлі та темряві)

час (хв)	C (концентрація)			
	Boch 03 Phen (темрява)	Boch 03 Phen - 2(темрява)	Boch 03 Phen (світло)	Boch 03 Phen-2 (світло)
0	5,241935484	5,241935484	5,241935484	5,241935484
5	4,022177419	4,067540323	3,427419355	3,976814516
15	3,90625	3,961693548	3,346774194	3,876008065
30	3,72983871	3,916330645	2,918346774	3,371975806
60	3,699596774	3,901209677	2,313508065	3,089717742
90	3,452620968	3,795362903	2,026209677	2,691532258
120	3,407258065	3,77016129	1,612903226	2,288306452
180	3,30141129	3,558467742	0,907258065	1,622983871
240	3,356854839	3,694556452	0,650201613	1,25
1440	2,98891129	3,472782258	0,025201613	0,025201613

*Табл. 3.7.* Зміна концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду (ZnO\_BOCH\_03) фенільними групами за різних умов (при світлі та темряві)



**Рис. 3.11.** Графік залежності зміни концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду (ZnO\_BOCH\_03) фенільними групами за різних умов (при світлі та темряві)

У рамках експериментального дослідження було проведено порівняльну оцінку фотокаталітичної активності нанокаталізаторів на основі цинку оксиду, модифікованих фенільними групами, за допомогою методу деструкції метиленового синього. Аналіз зміни концентрації забрудника в часі показав

виражену залежність ефективності процесу від умов експозиції (світло/темрява) та ступеня модифікації поверхні. Як видно з отриманих графіків (Рис.3.10 та Рис.3.11), найактивнішу деградацію барвника продемонстрували зразки, що перебували під дією ультрафіолетового випромінювання, тоді як у темряві зменшення концентрації було мінімальним — до 10–15% протягом усього періоду.

Особливу увагу привертає порівняння зразків Voch 01 Phen та Voch 03 Phen (і їхніх варіантів з позначкою -2, що містять більшу кількість фенільних фрагментів). У світлових умовах зразки серії Voch 03 проявили значно вищу активність порівняно з Voch 01. Наприклад, зразок Voch 03 Phen-2 (світло) забезпечив майже повну деградацію метиленового синього протягом доби, тоді як Voch 01 Phen-2 (світло) показав меншу швидкість фотодеструкції навіть попри наявність більшої кількості функціональних груп. Це може свідчити про додаткову роль морфології, дисперсності або початкової кристалічності вихідного ZnO, яка відрізняється між серіями Voch 01 та Voch 03. Також спостерігається, що незалежно від типу зразка, збільшення кількості фенільних груп (Phen → Phen-2) покращує результат — це простежується як у серії Voch 01, так і в Voch 03. Імовірно, додаткові органічні фрагменти сприяють ефективнішому переносу збуджених електронів і покращують міжфазну взаємодію з розчином.

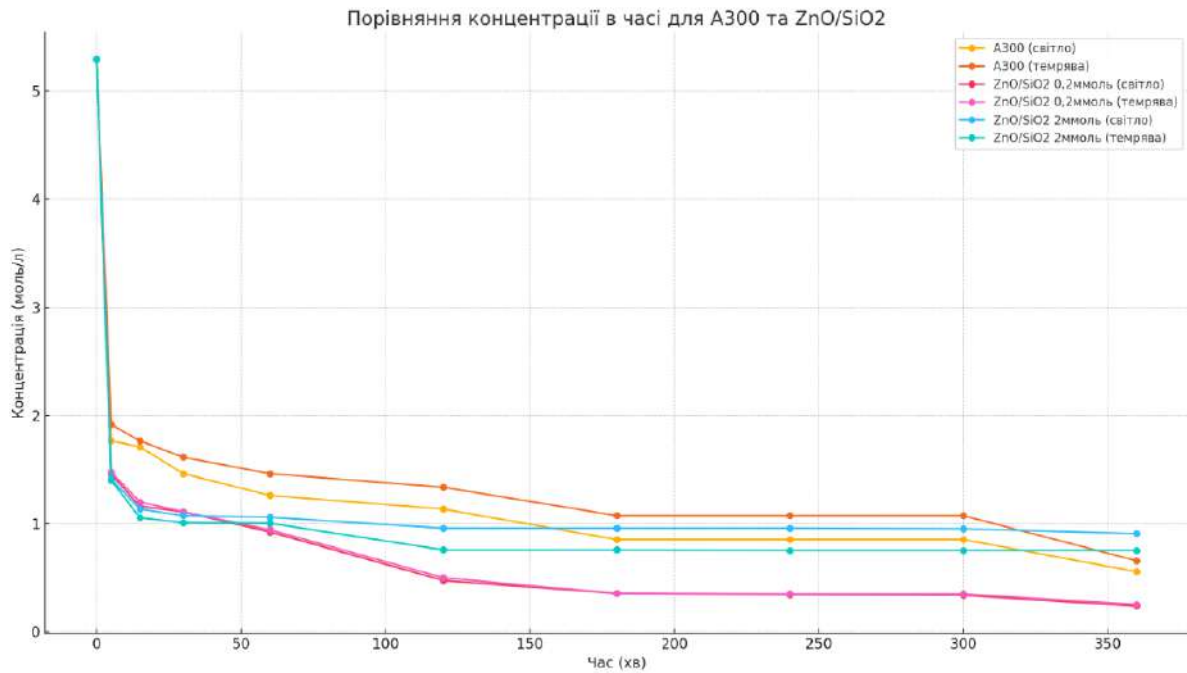
У темряві всі зразки проявляли лише незначне зниження концентрації метиленового синього, без суттєвих відмінностей між серіями чи модифікаціями. Це ще раз підтверджує, що основний механізм дії — саме фотокаталітичний, а не сорбційний. Загалом, зразки Voch 03 Phen-2 та Voch 03 Phen показали найкращі результати і можуть вважатися найбільш перспективними серед досліджених систем для застосування в фотокаталітичному очищенні води.

Модифікація нанокаталізаторів на основі оксиду цинку кремнеземом є ефективним підходом до покращення фотокаталітичної активності, зокрема в реакціях деструкції органічних барвників, таких як метиленовий синій. Кремнеземна складова забезпечує значне збільшення питомої поверхні

катализатора, що сприяє покращенню адсорбції молекул забрудника на активних центрах. Крім того, наноструктурований  $\text{SiO}_2$  стабілізує частинки  $\text{ZnO}$ , запобігаючи їх агрегації та зберігаючи високу дисперсність матеріалу протягом експлуатації. На межі  $\text{ZnO/SiO}_2$  утворюються гетероструктури, які сприяють просторовому розділенню фотогенерованих електрон-діркових пар, тим самим знижуючи ймовірність їх рекомбінації. Це забезпечує ефективніше утворення реактивних форм кисню, відповідальних за окиснення органічних сполук. Додатковою перевагою кремнезему є підвищення хімічної стабільності катализатора та можливість подальшої функціоналізації поверхні, що відкриває перспективи для керованої селективності процесів фотокаталітичного очищення. Таким чином, модифікація  $\text{ZnO}$  кремнеземом є перспективною стратегією для створення високоефективних фотокатализаторів для очищення води.

час (хв)	С (концентрація)						
	A300 (світло)	A300 (темрява)	ZnO/SiO <sub>2</sub> 0,2ммоль (світло)	ZnO/SiO <sub>2</sub> 0,2ммоль (темрява)	ZnO/SiO <sub>2</sub> 2ммоль (світло)	ZnO/SiO <sub>2</sub> 2ммоль (темрява)	
0	5,29233871	5,29233871	5,29233871	5,29233871	5,29233871	5,29233871	
5	1,764112903	1,915322581	1,456653226	1,476814516	1,411290323	1,401209677	
15	1,708669355	1,764112903	1,159274194	1,199596774	1,134072581	1,053427419	
30	1,461683548	1,612903226	1,108870968	1,108870968	1,07358871	1,008064516	
60	1,260080645	1,461693548	0,922379032	0,942540323	1,058467742	1,003024194	
120	1,134072581	1,335685484	0,473790323	0,498991935	0,95766129	0,756048387	
180	0,851814516	1,07358871	0,352822581	0,352822581	0,95766129	0,756048387	
240	0,851814516	1,07358871	0,342741935	0,347782258	0,95766129	0,751008065	
300	0,851814516	1,07358871	0,337701613	0,347782258	0,952620968	0,751008065	
360	0,554435484	0,655241935	0,236895161	0,252016129	0,907258065	0,751008065	

Табл. 3.8. Зміна концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду ( $\text{ZnO\_VOCH\_01}$ ) кремнеземом за різних умов (при світлі та темряві) у порівнянні зі звичайним кремнеземом (A-300)



**Рис. 3.12.** Графік залежності зміни концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду (ZnO\_BOCH\_01) кремнеземом за різних умов (при світлі та темряві) у порівнянні зі звичайним кремнеземом (A-300)

На основі побудованого графіка (рис.3.12), який ілюструє зміну концентрації метиленового синього в часі під впливом різних зразків фотокаталізаторів, можна зробити кілька важливих висновків щодо ефективності модифікованих зразків ZnO/SiO<sub>2</sub> у порівнянні зі звичайним кремнеземом (A300). Помітно, що у випадку дії світла всі каталізатори демонструють суттєве зниження концентрації забруднювача, проте найбільшу активність проявляє зразок ZnO/SiO<sub>2</sub> з вмістом модифікатора 0,2 ммоль. Його фотокаталітична ефективність значно вища, ніж у A300, що підтверджується швидким та стійким зменшенням концентрації метиленового синього вже в перші 60 хвилин реакції. При цьому, навіть у темряві зразок ZnO/SiO<sub>2</sub> (0,2 ммоль) показує кращі результати, ніж немодифікований A300, що свідчить про високу здатність до адсорбції барвника.

Зразок із вищою концентрацією кремнезему (2 ммоль) демонструє дещо менш виражену активність, що може бути пов'язано з надлишком модифікатора, який частково блокує активні поверхневі центри ZnO. В умовах темряви обидва

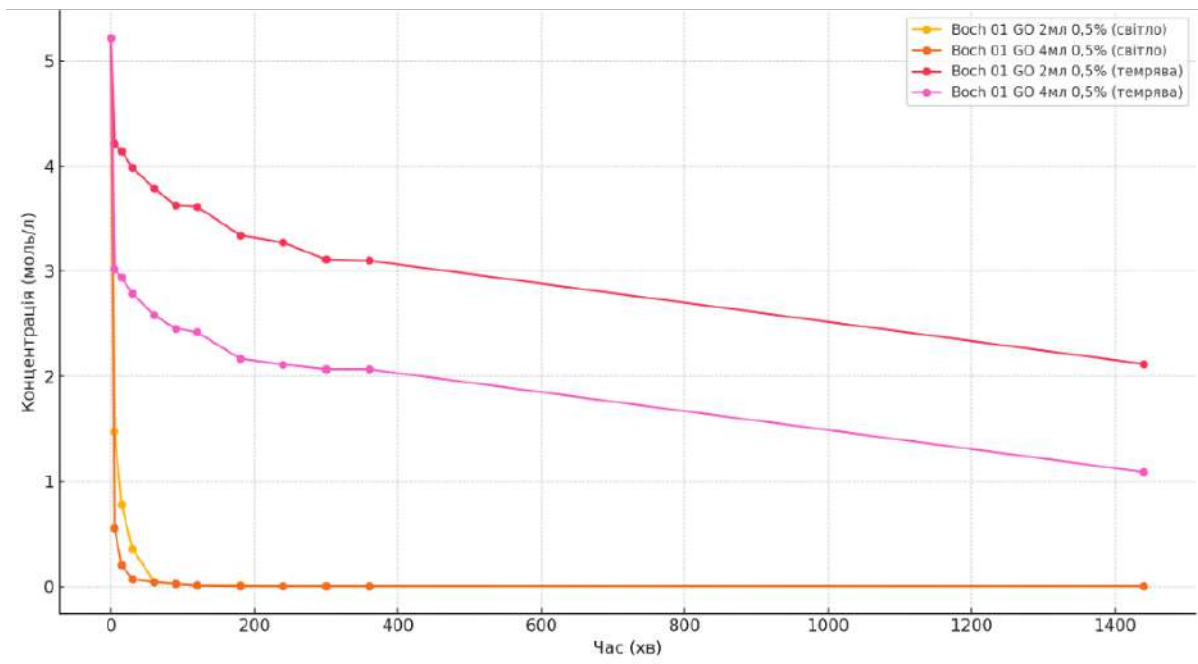
зразки ZnO/SiO<sub>2</sub> також виявляють кращу адсорбцію, ніж A300, однак різниця між 0,2 ммоль і 2 ммоль стає менш помітною. Це може свідчити про насичення поверхні при підвищеній концентрації модифікатора.

Отже, включення кремнезему в структуру ZnO дозволяє значно покращити фотокаталітичні властивості матеріалу, особливо за умови раціонального співвідношення компонентів. Найефективнішим виявився зразок ZnO/SiO<sub>2</sub> з 0,2 ммоль кремнезему, що підтверджує важливість оптимізації складу при синтезі нанокаталізаторів для очищення води від органічних барвників.

Модифікація нанокаталізаторів ZnO графен оксидом (GO) значно підвищує їхню фотокаталітичну активність у процесі розкладу метиленового синього. GO, завдяки великій площі поверхні, функціональним групам і електропровідності, сприяє ефективному розділенню електрон-діркових пар та зменшує їх рекомбінацію. Це покращує утворення активних радикалів, відповідальних за деструкцію барвника. Додатково, π-π-взаємодії між GO і метиленовим синім підсилюють адсорбцію забрудника, забезпечуючи тісніший контакт із активними центрами. Таким чином, ZnO/GO-композити є перспективними фотокаталізаторами для очищення води.

час (хв)	C (концентрація)			
	Восн 01 GO 2мл 0,5%(світло)	Восн 01 GO 4мл 0,5%(світло)	Восн 01 GO 2мл 0,5%(темрява)	Восн 01 GO 4мл 0,5% (темрява)
0	5,216733871	5,216733871	5,216733871	5,216733871
5	1,476814516	0,554435484	4,213709677	3,019153226
15	0,78125	0,201612903	4,143145161	2,938508065
30	0,357862903	0,070564516	3,981854839	2,787298387
60	0,045362903	0,040322581	3,790322581	2,580645161
90	0,025201613	0,025201613	3,623991935	2,454637097
120	0,010080645	0,010080645	3,61391129	2,419354839
180	0,010080645	0,005040323	3,341733871	2,16733871
240	0,005040323	0,005040323	3,271169355	2,111895161
300	0,005040323	0,005040323	3,109879032	2,066532258
360	0,005040323	0,005040323	3,099798387	2,066532258
1440	0,005040323	0,005040323	2,116935484	1,088709677

Табл. 3.9. Зміна концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду (ZnO\_VOCH\_01) графен оксидом за різних умов (при світлі та темряві)



**Рис. 3.13.** Графік залежності зміни концентрації метиленового синього в розчині з часом під дією модифікованого цинк оксиду (ZnO\_BOCH\_01) графен оксидом за різних умов (при світлі та темряві)

На графіку зображено зміну концентрації метиленового синього в розчині під впливом нанокаталізаторів на основі цинк оксиду, модифікованого графен оксидом (GO), за різних умов освітлення та при різних дозуваннях GO (Рис.3.13). Дані демонструють виражену фотокаталітичну активність усіх зразків за умов дії світла, при цьому ефективність розкладу метиленового синього суттєво зростає зі зменшенням концентрації GO у каталізаторі.

Зразок ZnO\_BOCH\_01 з 2 мл GO (0,5%) показав найвищу фотокаталітичну активність, забезпечуючи майже повне знебарвлення розчину вже протягом перших 60 хвилин. Це свідчить про оптимальну взаємодію між ZnO та графен оксидом у даному співвідношенні, що сприяє ефективному розділенню електрон-діркових пар та генерації активних радикалів. Натомість зразок з 4 мл GO (0,5%) проявив дещо нижчу активність, і хоча також демонструє зменшення концентрації барвника, процес відбувається повільніше. Це може бути пов'язано з надмірною кількістю GO, який частково блокує світлоабсорбційні поверхні ZnO або зменшує доступ кисню до активних центрів.

У темряві обидва зразки демонструють помірну адсорбційну здатність, яка є вищою у зразка з більшою кількістю GO, ймовірно через більшу площу поверхні графен оксиду та його функціональні групи, що взаємодіють з метиленовим синім. Проте в обох випадках справжня деградація барвника в темряві не спостерігається, що підтверджує залежність фотокаталітичного процесу від наявності світла.

Таким чином, можна зробити висновок, що оптимізація вмісту GO є критично важливою для досягнення максимальної фотокаталітичної ефективності ZnO-композитів. Зразок з нижчою концентрацією GO (2 мл) є більш активним та перспективним для подальшого використання в системах очищення води від органічних барвників.

## ВИСНОВКИ

- Отримано нанокаталізатори на основі промислових наночастинок цинк оксиду за допомогою графен оксиду та фенілтриметоксисилану для підвищення ефективності фотокаталізу. Підтверджено ефективність функціоналізації появою характеристичних смуг поглинання для феніл-силільних груп на ІЧ спектрі на довжині хвилі  $1429\text{ см}^{-1}$  та  $1130\text{ см}^{-1}$ .
- Синтезовано наночастинок цинк оксиду на поверхні кремнезему за допомогою його функціоналізації цинк ацетатом і наступного спікання при температурі  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  та підтверджено наявність цинку (8-9 % мас.) в синтезованих зразках методом енергодисперсійного рентгенівського аналізу. З карт розподілу елементів по поверхні зразків видно, що їх функціоналізація цинк оксидом відбувалася досить рівномірно.
- Дослідили структуру та морфологію початкових та отриманих нанокompatитів методом сканувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського аналізу підтвердили рівномірність розподілу частинок по всій поверхні нанокаталізатора.
- Дослідили всі зразки нанокаталізаторів на основі цинк оксиду методом рентгенівської дифракції та підтвердили, що кристалічна структура каталізаторів не змінюється при функціоналізації.
- Розмір частинок ZnO впливає на фотокаталітичну активність: зразок ZnO\_VOCH\_01 (менший розмір частинок) при освітленні повністю знебарвив розчин метиленового синього вже за 180 хвилин ( $C \approx 0,005$  моль/л), тоді як ZnO\_VOCH\_03 потребував 1440 хвилин для досягнення аналогічного ефекту.
- Модифікація фенільними групами помітно покращила активність: зразок ZnO\_VOCH\_01\_Phen повністю знебарвив барвник за 180 хвилин ( $C \approx 0,005$  моль/л), у порівнянні з немодифікованим ZnO\_VOCH\_01, який досяг такого ж результату за триваліший час у темряві або потребував опромінення.

- Найвищу активність показали зразки з графен оксидом: ZnO з 2 мл 0,5% дисперсії графен оксиду повністю знебарвив метиленовий синій вже за 60 хвилин при дії світла ( $C \approx 0,005$  моль/л), що свідчить про синергічний ефект між ZnO та графеном.
- Модифікація кремнеземом ( $\text{SiO}_2$ ) також підвищує ефективність фотокаталізаторів. Наприклад, зразок ZnO/ $\text{SiO}_2$  (0,2 ммоль) знизив концентрацію метиленового синього з 5,29 до 0,24 моль/л за 360 хвилин, тоді як звичайний пірогенний кремнезем А300 досяг лише 0,55 моль/л за той самий час.
- Освітлення є критичним фактором: для всіх зразків спостерігається значно вища швидкість деградації при дії ультрафіолетового світла, у порівнянні з темрявою, де процеси майже не відбуваються або відбуваються повільно (наприклад, у темряві для ZnO\_BOCH\_03\_Phen концентрація знизилась лише до 2,99 моль/л за 1440 хв).

## ДЖЕРЕЛА

1. Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Daskalakis, N., Jeuken, L., Povey, M., & O'Neill, A. J. (2010). Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against E. coli. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5), 1625–1636.
2. Wang, Y., Yang, H., Zhang, M., Zhang, L., & Li, Y. (2015). Synthesis of ZnO–SiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 203–210.
3. <https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know#whatis>
4. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479724000896>
5. Чжан, Дж. ; Чжан, Й. ; Лей, І. ; Пан, С. Фотокаталітичні та деградаційні механізми анатази TiO<sub>2</sub>: дослідження HRTEM. *Катал. Науковий Технологія*. 2011, 1, 273–278. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
6. <https://www.mdpi.com/2073-4441/14/2/242>
7. A Comparative Review of the Traditional and Modern Methods of Water Purification. *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*. <https://journaljabb.com/index.php/JABB/article/view/493>
8. A review on traditional water purification methods used in Rural Area. *ResearchGate*. <https://www.researchgate.net/publication/309555988>
9. Огляд мембранних технологій очищення води у промисловості. <https://journals.uran.ua/eejet/article/download/5594/5034>
10. Water purification - Wikipedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Water\\_purification](https://en.wikipedia.org/wiki/Water_purification)
11. КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ - CORE. <https://core.ac.uk/download/pdf/11315964.pdf>
12. Kabra Malpani S. Photocatalysis in Wastewater Treatment: Harnessing the Power of Light. *Save the Water™*, 2024. <https://savethewater.org/photocatalysis-in-wastewater-treatment-harnessing-the-power-of-light/>

13. Winter S. Floating photocatalysts help break down water pollution using light. Advanced Science News, 2024. <https://www.advancedsciencenews.com/floating-photocatalysts-help-break-down-water-pollution-using-light/>
14. Crystals. Advancements in ZnO-Based Photocatalysts for Water Treatment. MDPI, 2024. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2073-4352/14/7/611>
15. Crystals. Photocatalytic Activity of Green-Synthesized ZnO Nanoparticles for Dye Degradation. MDPI, 2023. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2073-4352/13/2/329>
16. Scientific Reports. Ginger extract-assisted green synthesis of ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. Nature Publishing Group, 2022. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.nature.com/articles/s41598-023-41103-7>
17. PubMed Central. Ultrasound-assisted green synthesized ZnO nanoparticles with different solution pH for water treatment. NIH, 2022. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8838892>
18. Catalysts. Challenges of ZnO Photocatalysis and Strategies for Improvement. MDPI, 2024. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2073-4344/15/2/100>
19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800858-4.00003-6>