



Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта призера II степени

Название работы – Разработка методики утилизации солевых батарей, направленной на получение нанокристаллических порошков ZnO для фотокаталитических применений.

Автор – Грицков Макар Филиппович, 9 класс, ГБОУ Школа № 1519, г. Москва.

Руководитель – Клименко Алексей Алексеевич, аспирант ФНМ МГУ, инженер ИНМЭ РАН.

Основная идея работы, цели, задачи

Цели работы:

- Разработка методики выделения оксида цинка из солевых батарей.
- Получение нанокристаллических порошков оксида ZnO.
- Использование порошков ZnO в качестве фотокатализатора для утилизации органических веществ. В качестве примера для проверки фотокаталитических свойств был взят водный раствор метиленового синего (МС) с концентрацией 0,03 г/л.

Задачи:

- Экстракция ZnO из солевой батареи.
- Обжиг ZnO при 500 °С 1 ч.
- Изучение состава оксида, получившегося в ходе обжига методом ИК-спектроскопии.
- Определение ширины запрещенной зоны с помощью оптической спектроскопии.
- Исследование фотокаталитической активности полученного ZnO на примере раствора МС.

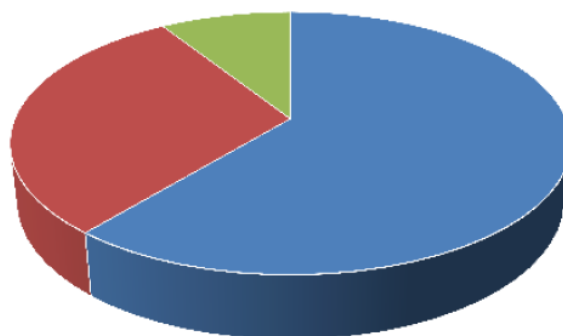
Материалы:

- Батарейка типа AA производства Flash;
- Раствор щелочи NaOH;
- Раствор МС;
- Дистиллированная вода;
- Магнитная мешалка с подогревом;
- Лабораторная посуда;
- Муфельная печь;
- УФ-видимый спектрофотометр;
- ИК спектрометр.

Актуальность и новизна работы

В наши дни вопрос об утилизации использованных батарей становится особенно важным. Далеко не каждый задумывается о дальнейшей судьбе батарейки, по истечении её срока использования.

По статистике за 2017 год: 61% опрошиваемых выбрасывает до 10 шт. в год, 30% - от 10 до 20 шт. в год, 9% - более 20 шт. в год (см. диаграмму 1).



• До 10 шт. • От 10 до 20 шт. • Более 20 шт.

Диаграмма 1. Соотношение долей батареек, выбрасываемых в определенном количестве в год.

По большей части, неутилизированные батарейки наносят вред почве. Батарейки на основе свинца и цинка отравляют компоненты окружающей среды, например воду. Вещества, выделяющиеся при распаде источника питания, попадают в грунтовые воды. Одна батарейка типа АА может отравить до 400 л данного природного ресурса.

Оксиды металлов, например ZnO, в дальнейшем можно использовать в качестве фотокатализатора и под воздействием энергии солнечного света утилизировать опасные органические соединения, очищать воздух или разлагать воду.

Основные результаты

Фотокатализ — ускорение химической реакции, обусловленное совместным действием катализатора и облучения светом. При фотогенерируемом катализе фотокаталитическая активность зависит от способности катализатора создавать пары электрон-дырка, которые генерируют свободные радикалы, способные вступать во вторичные реакции (см. пример на рисунке 1).

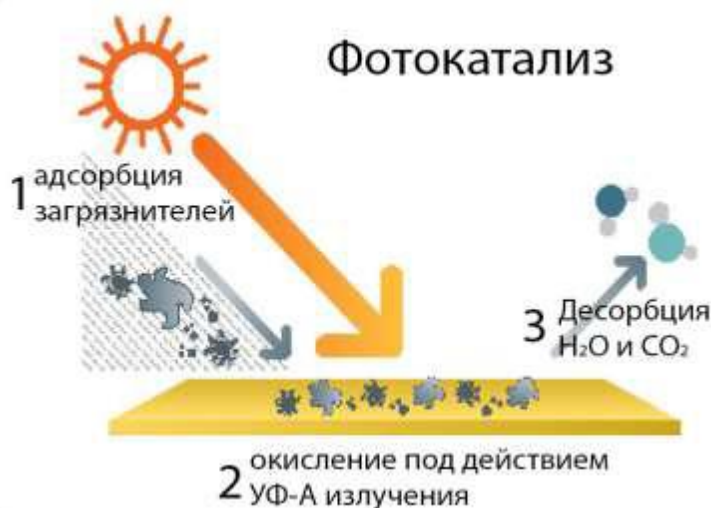


Рис. 1. Пример фотокаталитической реакции разложения органических веществ под воздействием УФ-А излучения

Применяли метод щелочной экстракции. Для этого механически измельчали батарейку, прибавляли раствор щелочи NaOH с концентрацией 2 моль/л (3,7 г. NaOH на одну батарею типа АА производства Flash). Выдерживали в течение суток, затем фильтровали через бумажный фильтр для отделения нерастворимых компонентов от раствора гидрокомплекса цинка ($\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$). Затем через раствор с помощью мембранного

насоса пропускали воздух в течение 3 суток для осаждения соединений цинка атмосферным углекислым газом. Осадок отфильтровывали и промывали. Затем осадок обжигали при 500 °С в течение 1 ч. Далее проверяли фотокаталитические свойства полученного ZnO в растворе МС под воздействием УФ-излучения.

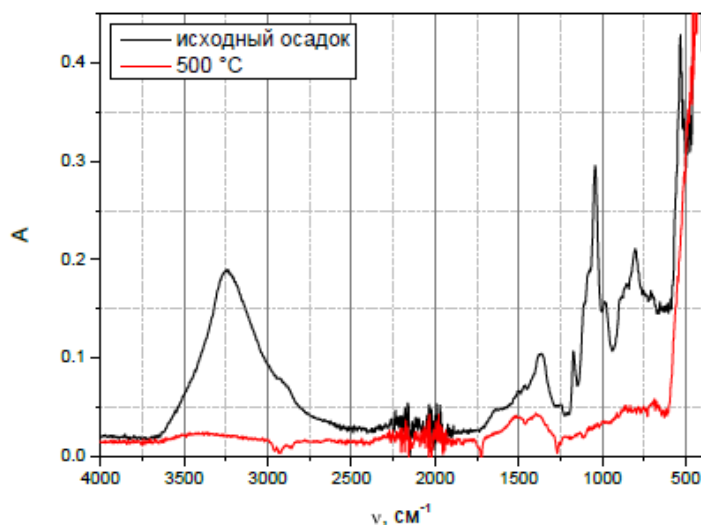


Рис. 2. ИК-спектры осадка после осаждения углекислым газом и после обжига при 500 °С в течение 1 часа.

Для определения состава осадка и продукта обжига при 500 °С провели исследование ИК-спектров. Пик при 3300 см⁻¹ соответствует колебаниям OH⁻, при 1400 см⁻¹ принадлежит CO₃²⁻.

Следовательно, при осаждении выпал гидроксид цинка с примесью карбоната, который после обжига практически полностью разложился до ZnO, поскольку интенсивности пиков снизились в несколько раз.

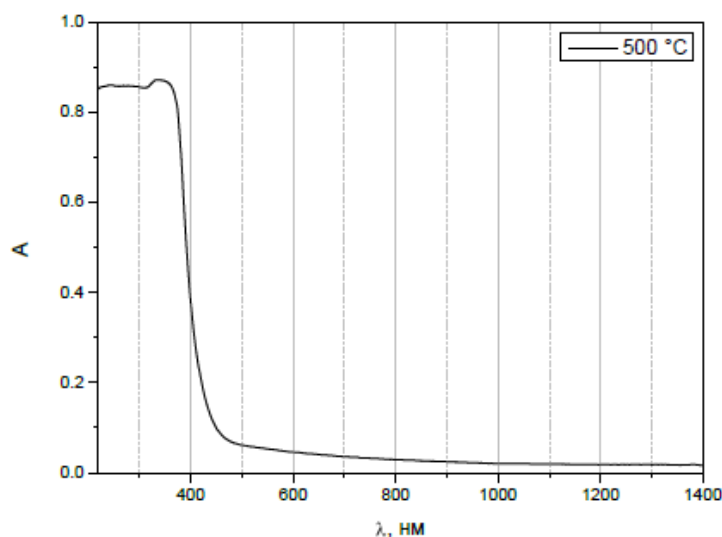


Рис.3. Спектр поглощения СДО для порошка ZnO после обжига при 500 °С.

Важным параметром для фотокатализатора является оптическая ширина запрещенной зоны E_g. Для определения данной энергии были измерены спектры поглощения СДО. Полученный спектр приведен на рисунке 3.

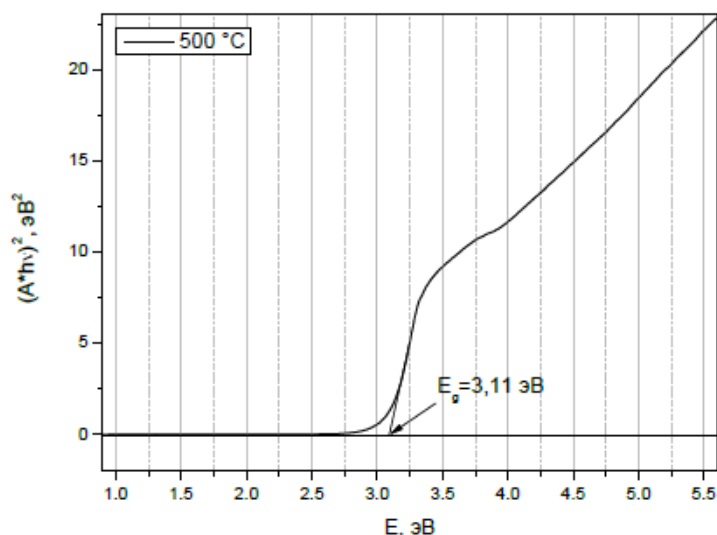


Рис.4. Перестроенный спектр СДО для порошка ZnO после обжига при 500 °С.

Для определения E_g спектры были перестроены и линейно аппроксимированы на участке перегиба, как описано на рисунке 4. Для образца ZnO, взятого после обжига, ширина запрещенной зоны составляет около 3,11 эВ, что несколько меньше заявленных литературных значений для чистого ZnO (3,37 эВ). Данное отклонение можно объяснить примесными ионами в составе.

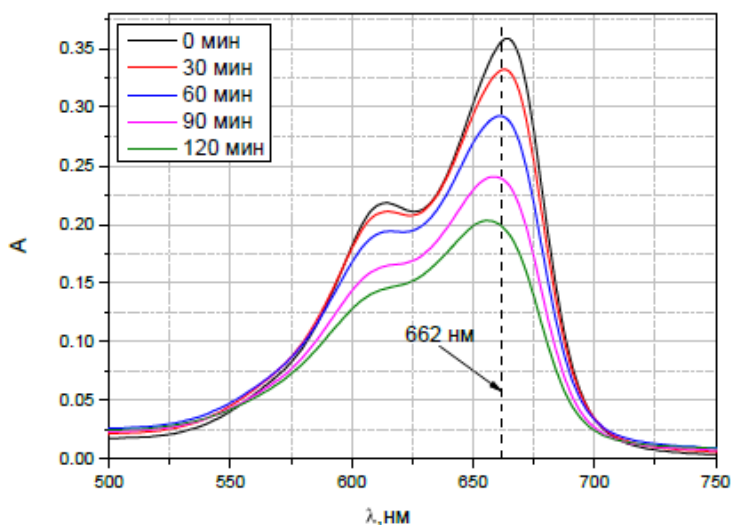


Рис.5. Спектры поглощения растворов МС при различной экспозиции дисперсии с фотокатализатором под УФ-светом.

Из спектров МС (см. рисунок 5) построена зависимость концентрации от времени (см. рисунок 6). Линейная аппроксимация говорит о нулевом порядке реакции, а наклон характеризует константу скорости реакции $k=3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с). Данная константа меньше аналогично полученной для синтезированного с помощью осаждения гидрокарбонатным методом ZnO, который был исследован ранее в нашей рабочей группе. Это может говорить о большем размере полученных частиц, что может быть связано с более длительным процессом осаждения с помощью углекислого газа из воздуха, по сравнению с практически моментальным осаждением при добавлении гидрокарбоната натрия. Для улучшения свойств конечного фотокатализатора можно рекомендовать использование либо чистого CO_2 , либо другого осадителя.

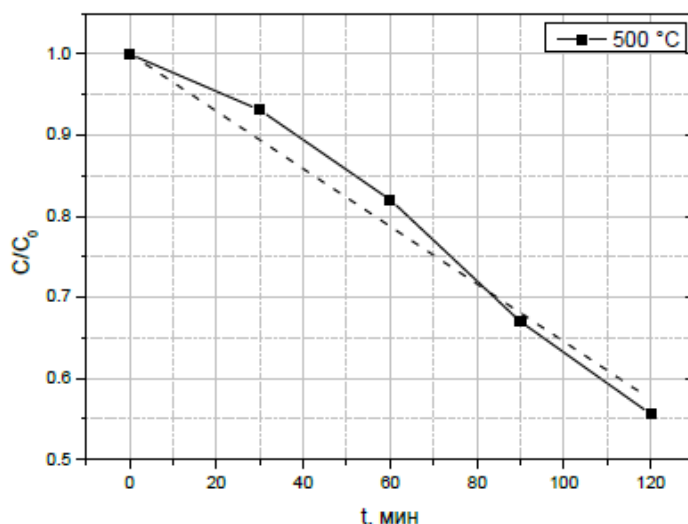


Рис.6. Зависимость концентрации вещества от времени

Исходя из показателя константы скорости реакции можно заключить, что размер полученных частиц находится в нано-диапазоне (от 1 до 100 нм.).

Выводы, заключение, перспективы

- Посредством разложения солевой батареи на основе цинка при помощи раствора NaOH, осаждения соединений цинка атмосферным углекислым газом и дальнейшего их прокаливанию при температуре 500 °C в течение 1 ч. Можно получить нанокристаллический порошок ZnO с ярко выраженными фотокаталитическими свойствами.
- Константа скорости реакции k равна $3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с).
- В перспективе можно взять в качестве осадителя чистый CO₂ и проверить, насколько лучше ZnO проявит свои фотокаталитические свойства

Список цитированных источников

1. Synthesis of ZnO by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH, Rania E. Adama, Gallia Pozinab, Magnus Willandera, Omer Nura, Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications 32, (2018), 11-18.
2. Photocatalysis properties for different metal-oxide nanomaterials, Rania E. Adama, Elfatih Mustafa, S. Elhag, O. Nur, M. Willander, SPIE 10919, (2019), 1091925-1.