



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Ocelářenský kal jako zdroj zinku pro syntézu fotokatalyticky aktivních kompozitů

Ing. Radim Škuta, PhD.

VŠB – TU Ostrava,

Fakulta materiálově technologická (FMT),

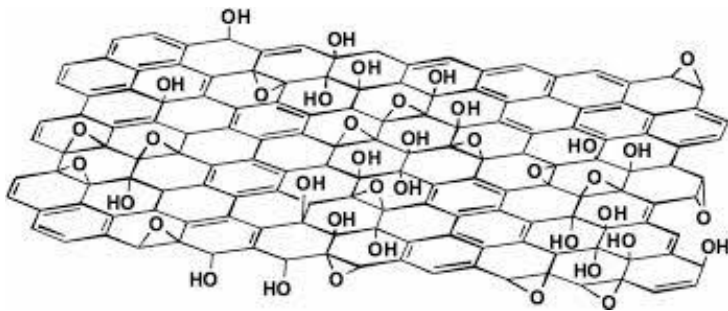
Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů

Cíl práce:

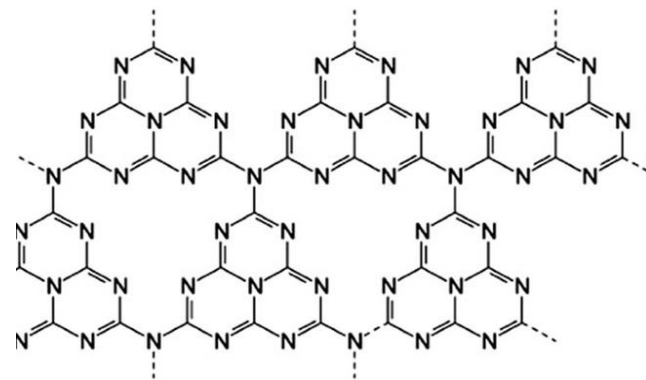
- ❑ Využití sloučenin zinku, obsažených ve vyluzích z ocelářských kalů, k syntéze fotokatalyzátorů.
- ❑ Cílové fotokatalyzátory jsou kompozity na bázi materiálů s 2D strukturou a ZnO získaného z výluhu ocelářského kalu, schopné degradovat organické polutanty ve vodném prostředí.

Materiály s 2D strukturou:

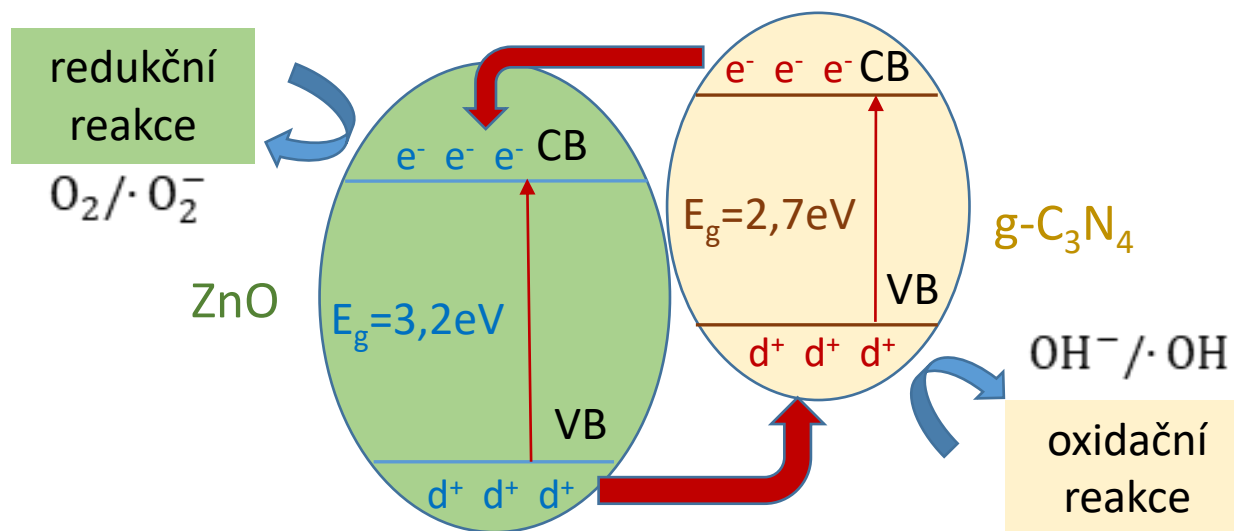
a) grafenoxid (GO)



b) grafitický nitrid uhličitý (g-C₃N₄)



- ❑ Jak uvedené 2D-materiály tak i ZnO samy o sobě vykazují fotokatalytickou aktivitu.
- ❑ Kompozitní materiály využívají vodivé spojení mezi oběma fázemi. Dochází v nich k separaci dvojic elektron (e^-) – díra (d^+), které vznikly absorpcí fotonu o vhodné vlnové délce, a zabránění jejich zpětné rekombinaci.



- ❑ Doposud publikované metody syntézy GO, resp. g-C₃N₄/ ZnO vždy využívaly komerčně dostupné prekurzory oxidu zinečnatého na bázi $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, či $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. **Využití výluhů z metalurgických odpadů nebylo dosud publikováno.**

Složení ocelářenského kalu

složení OC kalu 20518 (hm%)

	Zn	Fe _{celk.}	Al ₂ O ₃	Pb	SiO ₂	MnO	MgO	CaO
hm%	10,75	49,01	0,29	0,64	2,05	0,95	0,89	1,70

Uvedeny jsou pouze hlavní komponenty s obsahem nad 0,5%hm.

Zastoupení jednotlivých fází v původním ocelářenském kalu bylo stanoveno metodou **rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF)** s využitím spektrometru **ARL PERFORM X** (Švýcarsko)

Příprava výluhu z ocelářenského kalu

Výluh byl získán loužením 100g vysušeného ocelářenského kalu s velikostí částic <0,1 mm v 200 ml kyseliny octové ($c = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) při teplotě 24°C po dobu 24 h za stálého protřepávání (180 rpm).

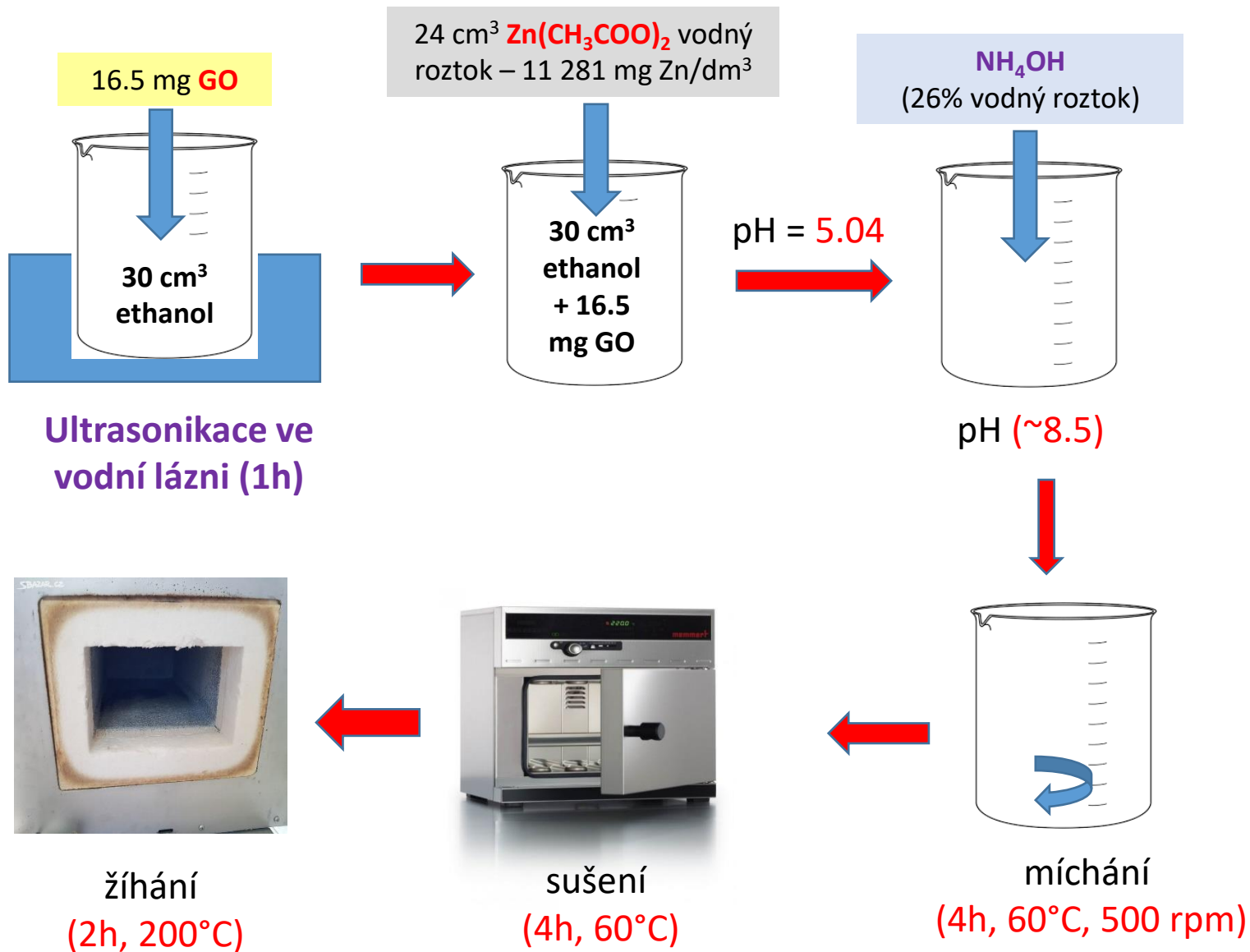
složení výluhu (OC kal 20518) (mg/dm^3)

	Zn	Fe	Pb	Cd	Mn	Mg	Ca
mg/dm^3	11 281	946	656	20	113	256	2172

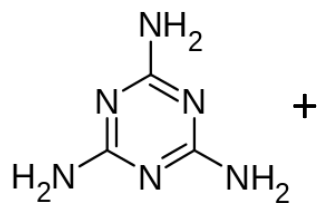
Jedná se vždy o octany uvedených kovů

Obsahy iontů jednotlivých kovů ve výluhu byly stanoveny metodou atomové absorpční spektrometrie - AAS (Spektrometr Varian AA280FS).

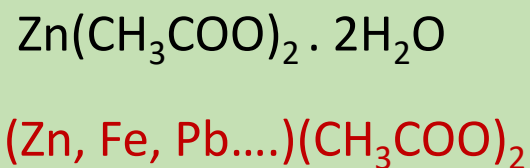
Příprava kompozitních materiálů GO/ZnO:



Příprava kompozitních materiálů g-C₃N₄/ZnO:

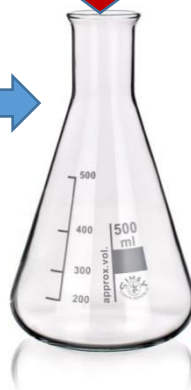


melamin



Přepočet navážky na
5, 10 a 20% ZnO ve směsi

absolutní ethylalkohol



ultrasonikace 1h – vodní lázeň

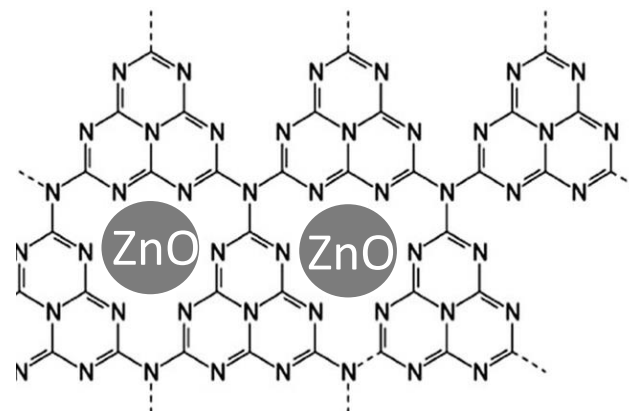


filtrace; sušení
(80°C, 24h)



LAC VP 10/17

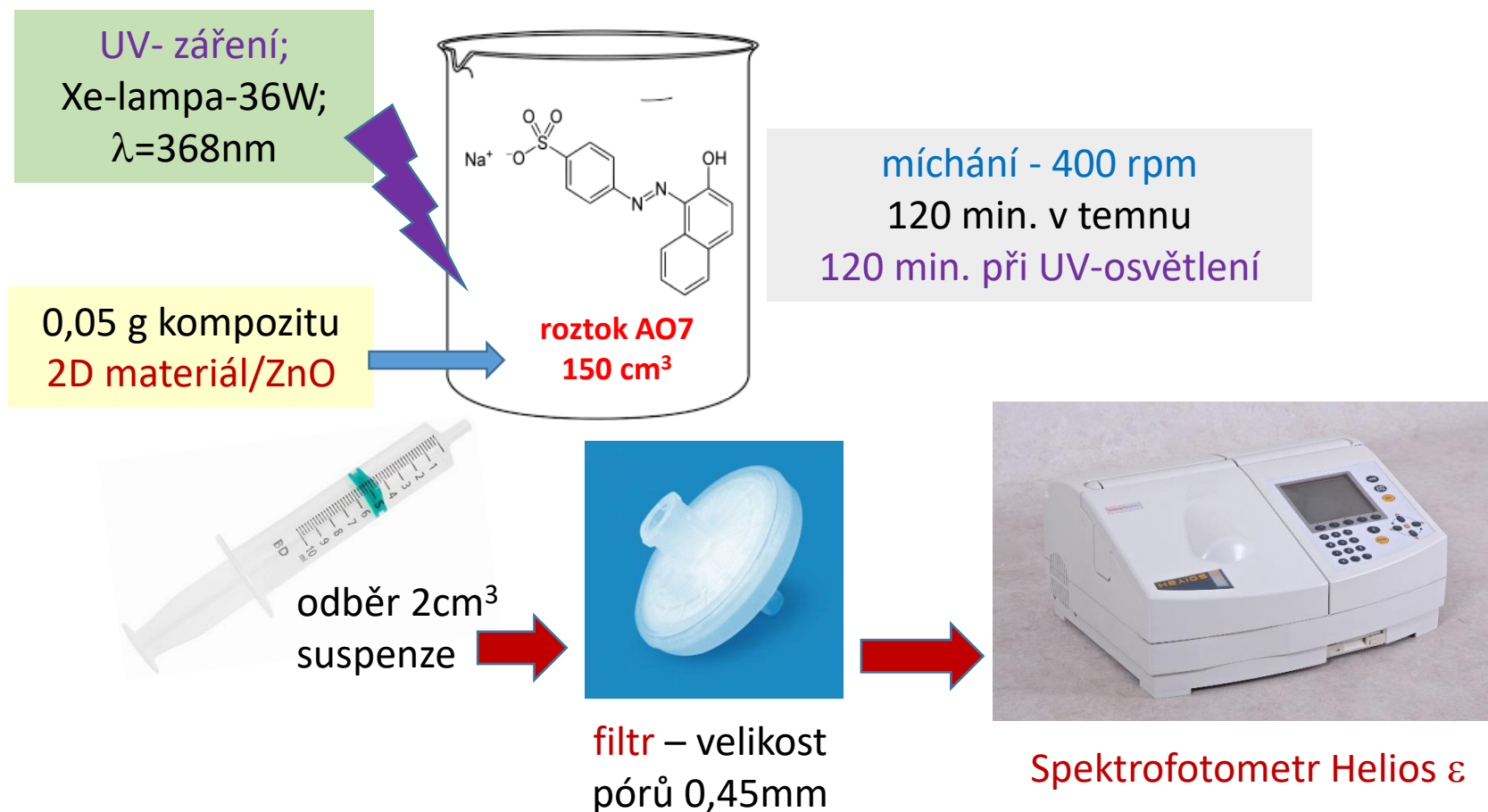
Žihání:
porcelánové
kelímky
520°C ;
5°C/min. ;
2hodiny výdrž ;
zchlazení v peci



g-C₃N₄/ZnO kompozit

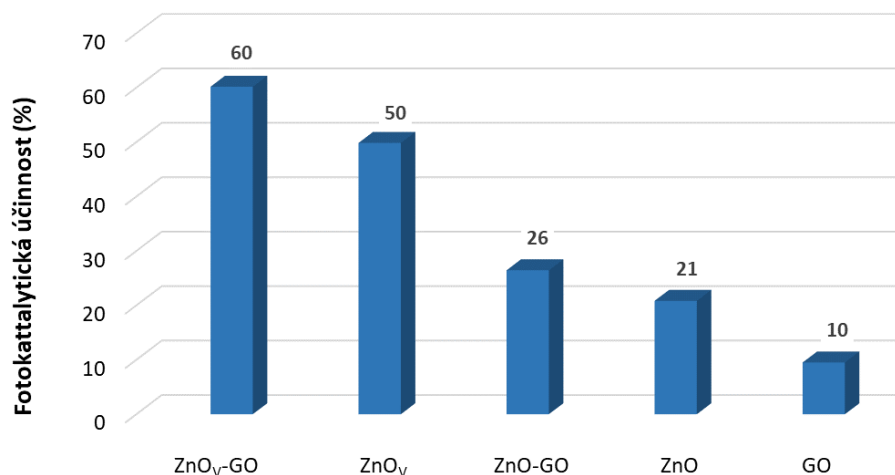
Měření fotokatalytické aktivity:

Byl sledován časový průběh degradace barviva Acid Orange 7



Fotokatalytická aktivita byla vypočítávána jako poměr úbytku naměřené absorbance barviva ku absorbanci počáteční – $(A_0 - A)/A_0$ (x100) vyjádřeno v %.

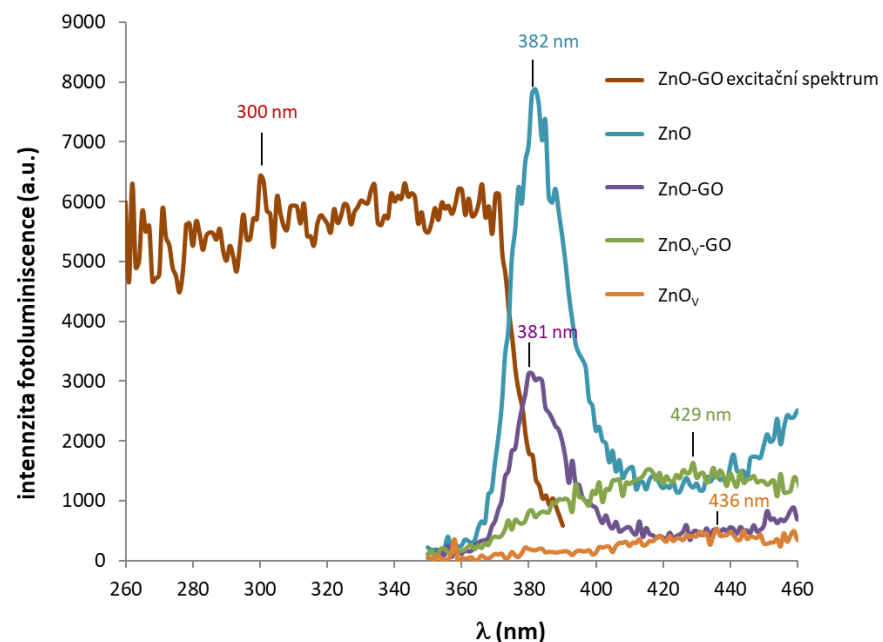
Fotokatalytická aktivita kompozitů GO/ZnO:



- ❑ Kompozitní materiály vykazují vyšší míru fotokatalytické aktivity oproti čistým komponentám.
- ❑ **ZnO z výluhu ocelářenského kalu dále zlepšuje účinnost fotokatalyzátoru oproti čistému ZnO, jak sám o sobě, tak i coby součást kompozitu.**

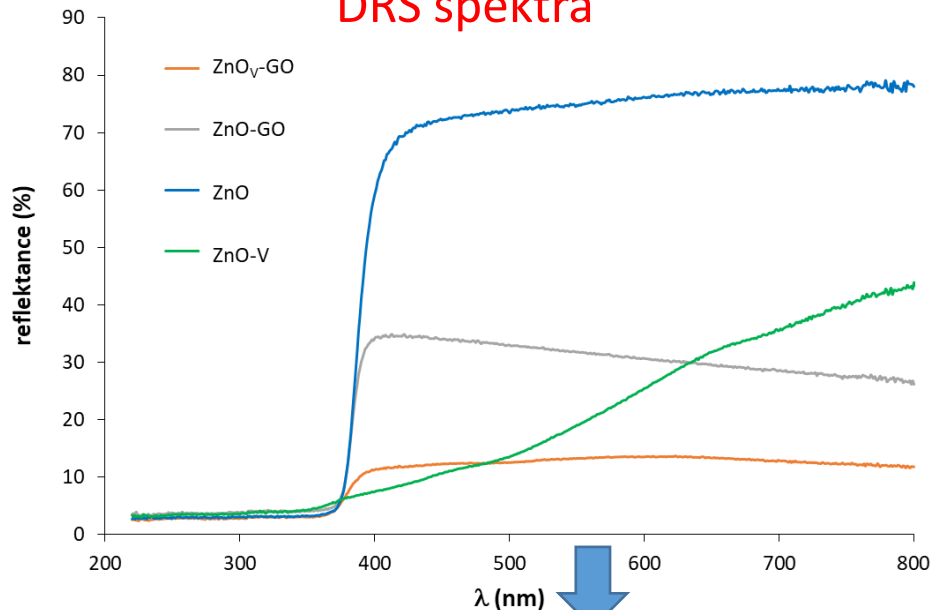
Vysvětlení:

- Spojení dvou fází (GO a ZnO) zajišťuje zabránění rekombinací párů e^- a d^+ a jejich vzájemnou separaci (**potvrzeno měřením fotoluminiscence**)
- Přítomnost jiných kovů (Fe, Pb, Cd) ve výluhu **vnáší dodateční kvantové hladiny do ZnO_v**, což vede ke snížení šířky zakázaného pásma (E_g) a zvýšené absorpci fotonů.



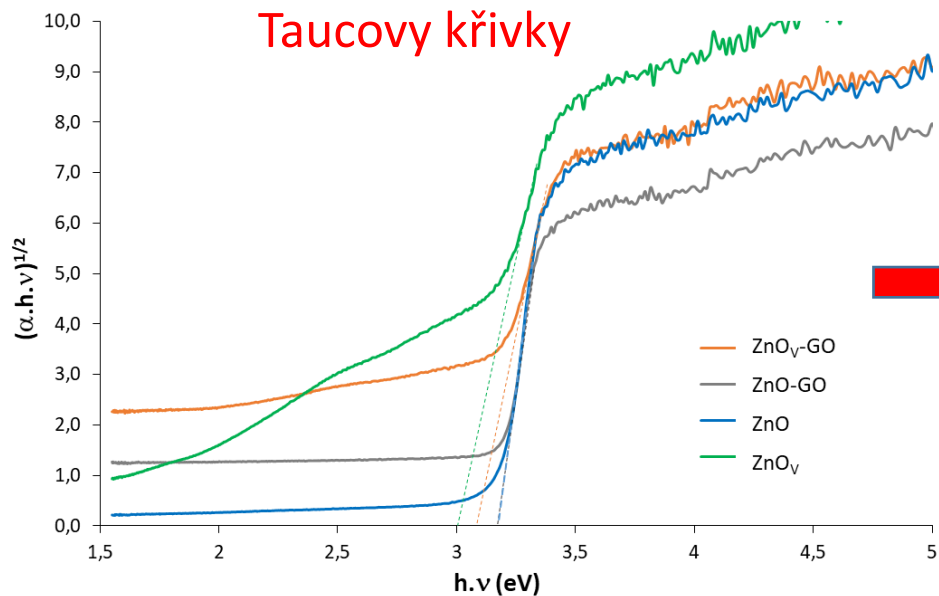
Optoelektrické vlastnosti kompozitů GO/ZnO:

DRS spektra



UV-VIS DRS spektrofotometr SHIMADZU –UV 2600

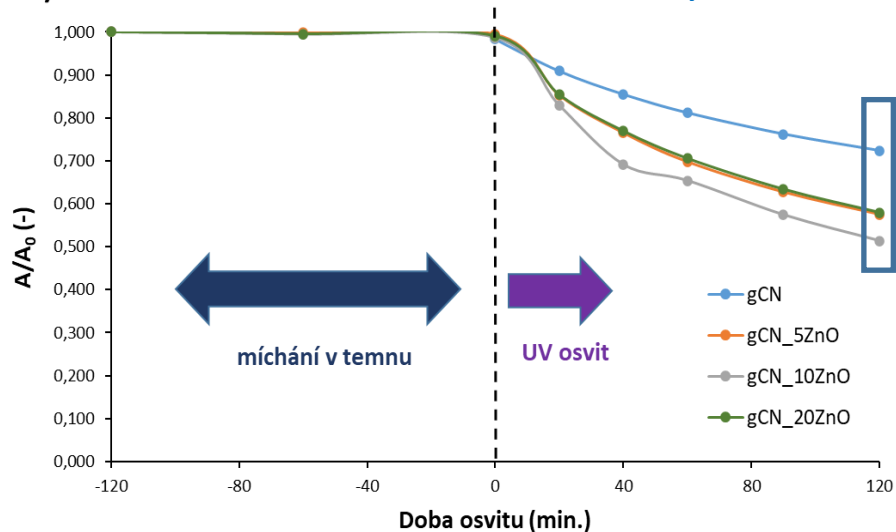
Taucovy křivky



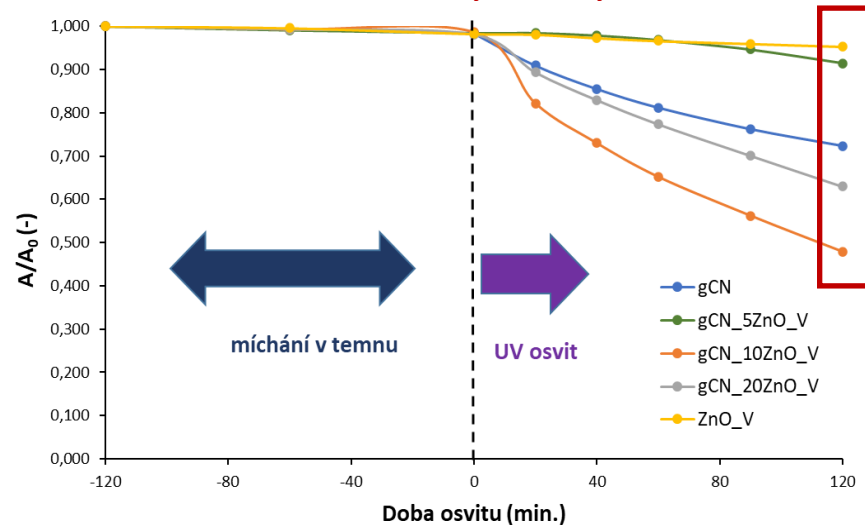
fotokatalyzátor	E_g (eV)
ZnO	3,19
ZnO-GO	3,19
ZnO _V -GO	3,08
ZnO _V	3,00

Fotokatalytická aktivita kompozitů g-C₃N₄/ZnO:

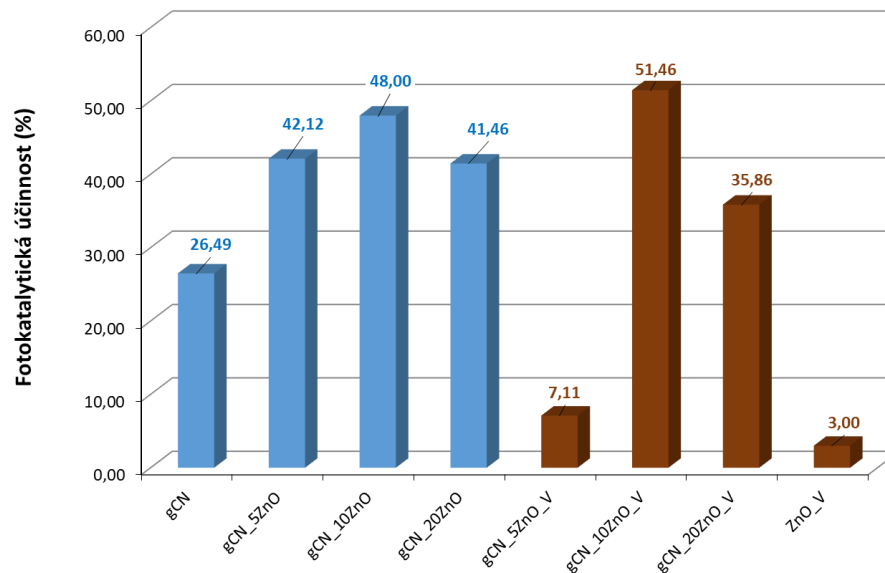
a) s komerčním octanem zinečnatým



b) s octanem zinečnatým z výluhu

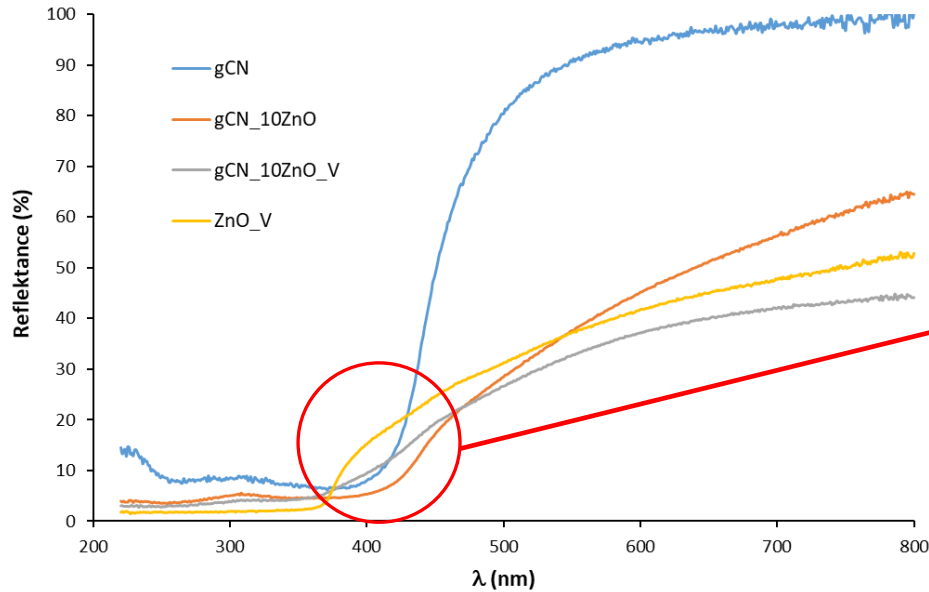


Fotokatalytická účinnost (120 min. osvitů)



Optoelektrické vlastnosti kompozitů g_C₃N₄/ZnO:

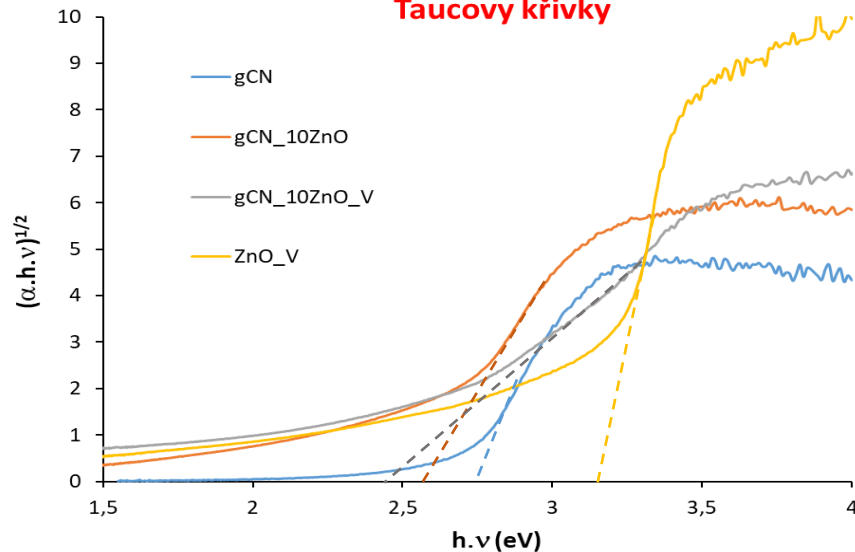
DRS spektra



Jsou patrné rozdíly v pozici náběhové hrany reflektance.

U vzorku gCN_10ZnO lze pozorovat její **červený posuv**. Tento materiál je schopen absorbovat část viditelného záření ($400\text{nm} < \lambda < 700\text{nm}$).

Taucovy křivky



vzorek	E_g (eV)
gCN	2,71
gCN_10ZnO	2,58
gCN_10ZnO_V	2,45
ZnO_V	3,20

Závěr:

- Bylo testováno možné využití **kyselých výluhů ocelářenského kalu** za účelem přípravy **fotokatalyticky aktivních kompozitů** na bázi **ZnO/2D materiál** (grafenoxid, g-C₃N₄).
- **Kompozitní materiály** vždy vykazovaly **vyšší fotokatalytickou účinnost** oproti jednotlivým složkám zvlášť.
- Příčinou je **účinná separace fotonem generovaných dvojic elektron-díra**, které se pak mohou podílet na chemických reakcích se substrátem.
- Kompozity s **obsahem ZnO z výluhu ocelářenského kalu** vykazují zlepšenou fotokatalytickou aktivitu i oproti kompozitům obsahujícím ZnO z komerčního prekurzoru.
- Důvod lze spatřovat ve vzniku nových kvantových hladin mezi **(VB)** a **(CB)** ZnO, které sem vnáší doprovozné kovové prvky z výluhu, což se projeví **zmenšením šířky jeho zakázaného pásma (E_g)** a tedy **zvýšením účinnosti absorpce světelného záření**.

Děkuji za pozornost