



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

DYSCYPLINA NAUKI O ZIEMI I ŚRODOWISKU

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Syntetyczne analogi roztworów stałych minerałów
Cu jako zaawansowane fotokatalizatory*

Autor: mgr inż. Edyta Władysława Waluś

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Maciej Manecki

Praca wykonana: Akademia Górniczo - Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii

Kraków, 2025



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

FIELD OF SCIENCE: NATURAL SCIENCES

SCIENTIFIC DISCIPLINE: EARTH AND RELATED ENVIRONMENTAL SCIENCES

DOCTORAL DISSERTATION

*Synthetic analogues of Cu minerals
as advanced photocatalysts*

Author: mgr inż. Edyta Władysława Waluś

Supervisor: prof. dr hab. inż. Maciej Manecki

Completed at: AGH University of Krakow
Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection
Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry

Kraków, 2025

„Człowiek nauki nie dąży do natychmiastowego rezultatu. Nie oczekuje, że jego zaawansowane idee zostaną od razu przyjęte. Jego praca jest jak praca siewcy – dla przyszłości. Jego obowiązkiem jest położyć fundament dla tych, którzy nadejdą, i wskazać im drogę.”

Nikola Tesla, “The Problem of Increasing Human Energy,” Century Illustrated Monthly Magazine, June 1900, ss. (artykuł). Dostęp online: 27.09.2025

Każda droga ma swój początek i kres. Moja wędrówka ku tej rozprawie doktorskiej była jak długa podróż przez góry – czasem strome i surowe, czasem otwierające się nagle na szerokie doliny, pełne światła i nadziei. Choć na tej ścieżce widnieją moje ślady, towarzyszyło mi wielu, których obecność nadała tej drodze sens i siłę.

Na pierwszym miejscu dziękuję mojemu Promotorowi, Panu Profesorowi Maciejowi Maneckiemu za możliwość realizacji rozprawy doktorskiej pod Jego opieką. Za wsparcie merytoryczne oraz cierpliwe prowadzenie mnie przez kolejne etapy. W czasie tej pracy miałam okazję w pełni docenić wartość samodzielnych poszukiwań naukowych oraz konieczność wytrwałego kształtowania własnego warsztatu badawczego.

Jestem również bardzo wdzięczna wszystkim Koleżankom, Kolegom i Pracownikom z Katedry Mineralogii i Petrografii WGGIOŚ AGH, Katedry Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych WIMIC AGH, oraz Katedry Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych WIMIC AGH za inspirujące rozmowy, pomoc w realizacji badań, wspólne godziny spędzone w laboratorium oraz za wsparcie w chwilach trudniejszych. Swoje podziękowania w szczególności kieruję do dr. inż. Dawida Kozienia, mgr. inż. Wojciecha Banasia, dr. inż. Piotra Jelenia oraz dr. inż. Bartosza Puzio.

Największe jednak podziękowania pragnę złożyć mojej Rodzinie. Dziękuję Rodzicom za to, że od zawsze wspieraliście moje wybory, za Waszą miłość, cierpliwość i nieustanne dodawanie otuchy, gdy droga wydawała się zbyt stroma. Jestem wdzięczna także za Wasze pomysły i sugestie, które nieraz pomagały mi znaleźć praktyczne rozwiązania techniczne podczas realizacji eksperymentów.

Dziękuję jeszcze raz, mojemu narzeczonemu, wspomnianemu już Dawidowi, za obecność, wyrozumiałość i zrozumienie, za wiarę we mnie w chwilach, gdy sama miałam jej najmniej. Twoje wsparcie emocjonalne, duchowe oraz merytoryczne było fundamentem, na którym mogłam budować swoje wysiłki.

Wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się do powstania tej rozprawy – czy to poprzez rozmowę, dobrą radę, czy nawet małe gesty codziennej życzliwości – składam z serca płynące podziękowania.

Lista publikacji:

1. *Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ solid solution microspheres*
E. Waluś, M. Manecki, G. Cios
Materials 13 (19), 4440; <https://doi.org/10.3390/ma13194440>
2. *Effect of a sulfur precursor on the hydrothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$*
E. Waluś, M. Manecki, G. Cios, T. Tokarski
Materials 2021, 14(13), 3457; <https://doi.org/10.3390/ma14133457>
3. *Effect of arsenate and phosphate substitution on hydroxyl group in libethenite $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ -olivenite $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ solid solution series*
E. Waluś, P. Jeleń, D. Kozień, M. Manecki
Materials Chemistry and Physics, Volume 320, 1 July 2024, 129391;
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129391>
4. *Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ solid solutions*
E. Waluś, W Banaś, M Manecki
Desalination and Water Treatment Volume 323, July 2025, 101361;
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101361>
5. *Photocatalytic potential of libethenite $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ - olivenite $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ solid solution series*
E. Waluś, M. Manecki
w recenzji

Projekt doktorski zrealizowany został w ramach projektów:

1. *Struktura i właściwości syntetycznych analogów stanninu z podstawieniami Mn z szeregu izomorficznego: $Cu_2(Fe_{1-x}Mn_x)SnS_4$* finansowanego ze środków budżetowych na naukę w latach 2017-2020 jako projekt badawczy w ramach programu „Diamentowy Grant”. nr DI2016-004946
2. *Syntetyczne analogi roztworów stałych mineralów Cu jako zaawansowane fotokatalizatory* finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr 2021/41/ST10/03566 w latach 2022-2025

Streszczenie rozprawy

Syntetyczne analogi minerałów Cu jako zaawansowane fotokatalizatory

W ostatnich dekadach barwne ścieki przemysłowe stały się jednym z największych zagrożeń dla środowiska wodnego. Najsilniej problem ten uwidacznia się w przemyśle tekstylnym, gdzie procesy barwienia i wykańczania tkanin pochłaniają ogromne ilości wody, a jednocześnie generują zanieczyszczenia o wyjątkowej trwałości i toksyczności. Substancje te trafiając do rzek i jezior nie tylko zaburzają równowagę biologiczną, ograniczając dostęp światła i hamując fotosyntezę, lecz także stanowią realne zagrożenie dla zdrowia organizmów wodnych i ludzi. Tradycyjne metody oczyszczania okazują się niewystarczające, dlatego coraz pilniejsza staje się potrzeba poszukiwania nowych, przyjaznych środowisku rozwiązań.

Podjęte w rozprawie badania koncentrują się na opracowaniu i charakterystyce dwóch typów syntetycznych analogów minerałów miedzi, które mogą pełnić funkcję zaawansowanych fotokatalizatorów zdolnych do wykorzystania energii światła widzialnego. Pierwszą grupę stanowił szereg siarkosoli żelazowo-manganowych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, należących do czwartorzędowych chalkogenków o strukturze stanninu, drugą zaś - roztwory stałe libetenitu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ i oliwenitu $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ tworzące szereg trójwymiarowych hierarchicznych struktur fosforanowo-arsenianowych $\text{Cu}_2(\text{P}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4)\text{OH}$. Punktem wyjścia była hipoteza, że materiały o składach pośrednich mogą wykazywać lepsze właściwości fotokatalityczne niż ich czyste odpowiedniki, dzięki synergii efektów powierzchniowych i strukturalnych. W tym celu przeprowadzono syntezę metodą hydrotermalną, dokonano kompleksowej charakterystyki fizykochemicznej (XRD, SEM-EDS, TEM, spektroskopia FTIR i Ramana, BET, potencjał zeta) a następnie sprawdzono aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów porównując je z TiO_2 jako klasycznym fotokatalizatorem w procesie degradacji modelowego barwnika - błękitu metylenowego.

Wyniki wskazały na wyraźne różnice między badanymi szeregami. W przypadku $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ najwyższą aktywność uzyskały człony końcowe, których skuteczność wiązano z większą powierzchnią właściwą, wysoką krystalicznością i korzystnymi właściwościami powierzchniowymi. Natomiast w serii $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ najefektywniejsze okazały się próbki bogate w fosforany, które przewyższyły aktywnością komercyjny TiO_2 w świetle widzialnym. Analiza pokazała, że o skuteczności fotokatalitycznej decyduje nie tylko sam skład chemiczny, lecz także morfologia cząstek i właściwości powierzchniowe, wpływające na proces adsorpcji barwnika oraz separację i migrację nośników ładunku.

Praca potwierdziła, że syntetyczne analogi minerałów miedzi stanowią nową klasę obiecujących fotokatalizatorów środowiskowych. Możliwość kształtowania ich właściwości przez kontrolę składu i warunków syntezy otwiera drogę do dalszych badań nad praktycznym wykorzystaniem - od oczyszczania ścieków przemysłowych, przez ochronę wód powierzchniowych, aż po rozwój technologii opartych na zrównoważonym wykorzystaniu energii słonecznej.

Abstract

Synthetic analogues of Cu minerals as advanced photocatalysts

In recent decades, industrial dye effluents have emerged as one of the most serious threats to aquatic environments. The problem is particularly evident in the textile industry, where dyeing and finishing processes consume vast amounts of water and release pollutants of exceptional persistence and toxicity. Once discharged into rivers and lakes, these substances disrupt ecological balance by limiting light penetration and inhibiting photosynthesis, while also posing a real threat to the health of aquatic organisms and humans. Conventional treatment methods have proven insufficient, making the search for effective and environmentally friendly alternatives increasingly urgent.

This dissertation focuses on the synthesis and characterization of two series of synthetic copper mineral analogues that can act as advanced photocatalysts capable of harnessing visible light. The first group comprised sulfides $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, belonging to quaternary chalcogenides with a stannite structure. A second group consisted of solid solutions between libethenite $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ and olivenite $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$, forming three-dimensional hierarchical structures of $\text{Cu}_2(\text{P}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4)\text{OH}$. It has been hypothesized that intermediate compositions may exhibit superior photocatalytic performance compared to the pure end-members due to the synergy of structural and surface-related effects. To test this, the materials were synthesized via a hydrothermal route, subjected to comprehensive physicochemical characterization (XRD, FTIR, Raman, SEM-EDS, TEM, BET, zeta potential), and the photocatalytic activity of the obtained materials was evaluated by comparing them with TiO_2 as a classic photocatalyst in the degradation process of a model dye - methylene blue.

The results revealed distinct differences between the systems studied. For $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, the highest photocatalytic activity was observed for the end-member compositions, attributed to larger specific surface area, higher crystallinity, and favorable surface properties. In contrast, within the $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ series, phosphate-rich compositions showed the best performance, surpassing commercial TiO_2 under visible-light irradiation. The findings demonstrated that photocatalytic efficiency is governed not only by chemical composition but also by particle morphology and surface characteristics, which influence dye adsorption as well as charge separation and migration processes.

This research confirmed that synthetic copper mineral analogues represent a promising new class of environmental photocatalysts. The ability to tailor their properties through chemical composition and synthesis conditions opens new perspectives for practical applications ranging from industrial wastewater treatment and surface water protection to the development of technologies based on the sustainable use of solar energy.

Spis treści

Indeks skrótów	3
1. Wstęp: motywacja i założenia pracy	5
2. Fotokataliza i fotokatalizatory	8
2.1 Problem zanieczyszczeń barwnikami w środowisku wodnym.....	8
2.2 Metody oczyszczania ścieków przemysłu tekstylnego	10
2.3 Fotokataliza	20
2.4 Mechanizm fotokatalizy	20
2.5 Czynniki warunkujące proces fotokatalizy	22
2.5.1 Dawka fotokatalizatora	23
2.5.2 Wpływ początkowego stężenia zanieczyszczenia	24
2.5.3 Wpływ intensywności i długości fali promieniowania	24
2.5.4 Wpływ początkowego pH	25
2.5.5 Wpływ temperatury	26
2.6 Postęp fotokatalizy w rekultywacji środowiska	26
2.6.1 Fotokatalizatory pierwszej generacji	27
2.6.2 Fotokatalizatory drugiej generacji.....	30
2.6.3 Fotokatalizatory trzeciej generacji.....	33
2.7 Czwartorzędowe chalcogenki Cu_2XSnS_4 (X = Fe, Mn) jako fotokatalizatory	37
2.7.1 Struktury krystaliczne chalcogenków	41
2.7.2 Czwartorzędowe chalcogenki	41
2.7.3 Aktywność fotokatalityczna	44
2.8 Hydroksylfosforany i hydroksylarseniany miedzi jako fotokatalizatory	46
2.8.1 Minerale z grupy adamitu.....	46
2.8.2 Właściwości strukturalne i fotokatalityczne.....	47
2.8.3 Podstawienia anionów	49
2.9 Wnioski z analizy literatury i perspektywy badawcze	50
3. Cel i teza pracy	56
4. Metody badań i eksperymentów	57
4.1 Synteza szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	57
4.2 Synteza szeregu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	59
4.3 Eksperyment fotokatalizy.....	60

4.4	Oznaczanie składu fazowego (XRD)	62
4.5	Spektroskopia w zakresie podczerwieni (FTIR)	62
4.6	Spektroskopia Ramana	63
4.7	Obserwacje mikrostruktury z analizą składu chemicznego (SEM-EDS)	63
4.8	TEM	64
4.9	Oznaczenia powierzchni właściwej BET	64
4.10	Wyznaczanie pH zerowego ładunku	64
5.	Synteza i właściwości szeregu $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	66
5.1	Optymalizacja syntez względem obecności glikolu etylenowego	66
5.2	Optymalizacja syntez względem czasu trwania	72
5.3	Optymalizacja syntez względem źródła siarki	79
5.4	Charakterystyka szeregu $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ otrzymanego w warunkach optymalnych	89
5.5	Wyznaczanie pH zerowego ładunku szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	101
5.6	Ocena aktywności fotokatalitycznej	102
5.7	Podsumowanie właściwości i charakterystyki serii $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ (CFMTS)	110
6.	Właściwości strukturalne, morfologiczne i fotokatalityczne szeregu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	112
6.1	Wpływ pH na morfologię	112
6.2	Analiza struktury serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	114
6.3	Analiza morfologii i składu chemicznego serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	117
6.4	Wyznaczanie pH zerowego ładunku serii $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	119
6.5	Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni FTIR serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	122
6.6	Spektroskopia Ramana serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	129
6.7	Eksperyment fotokatalizy serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	135
7.	Wnioski końcowe	144
8.	Spis figur	146
9.	Spis tabel	148
10.	Literatura	150

Indeks skrótów

- DO** - poziom tlenu rozpuszczonego – *ang. dissolved oxygen*
BOD - biochemiczne zapotrzebowanie na tlen – *ang. biochemical oxygen demand*
COD - chemiczne zapotrzebowanie na tlen - *ang. chemical oxygen demand*
BZT - biochemiczne zapotrzebowanie na tlen - *ang. biochemical oxygen demand*
ChZT - chemiczne zapotrzebowanie na tlen - *ang. chemical oxygen demand*
BI - wskaźnik biodegradacji - *ang. biodegradability index*
TDS - zawartość soli rozpuszczonych - *ang. total dissolved solids*
UF - ultrafiltracja - *ang. ultrafiltration*
NF - nanofiltracja - *ang. nanofiltration*
RO - odwrócona osmoza - *ang. reverse osmosis*
AOP - zaawansowane procesy utleniania - *ang. advanced oxidation processes*
OER - reakcja wydzielania tlenu - *ang. oxygen evolution reaction*
ROS - reaktywne formy tlenu - *ang. reactive oxygen species*
·OH - rodnik hydroksylowy - *ang. hydroxyl radical*
·O₂⁻ / HO₂· - rodnik ponadtlenkowy - *ang. superoxide radical*
hν - kwant/foton światła - *ang. photon energy*
CB - pasmo przewodnictwa - *ang. conduction band*
VB - pasmo walencyjne - *ang. valence band*
e⁻_CB - elektron w paśmie przewodnictwa - *ang. electron in conduction band*
h⁺_VB - dziura w paśmie walencyjnym - *ang. hole in valence band*
E_g - przerwa energetyczna - *ang. band gap energy*
pH - skala kwasowości/zasadowości - *ang. pH*
pH_{PZC} - pH punktu zerowego ładunku - *ang. point of zero charge*
IEP - punkt izoelektryczny - *ang. isoelectric point*
HTJ - materiały heterozłączowe - *ang. heterojunction materials*
KS – struktura typu kesterytu - *ang. kesterite*
DKS – struktura typu nieuporządkowanego kesterytu - *ang. disordered kesterite*
ST – struktura typu stanninu - *ang. stannite*
TMD - dichalkogenki metali przejściowych - *ang. transition metal dichalcogenides*
CIGS - Cu(In,Ga)Se₂ - *ang. copper indium gallium selenide*
MCT - HgCdTe - *ang. mercury cadmium telluride*
PMCA - *ang. primitive mixed Cu–Au*
RGO - zredukowany tlenek grafenu - *ang. reduced graphene oxide*
FTO - tlenek cyny domieszkowany fluorem - *ang. fluorine-doped tin oxide*
XRD - dyfraktometria rentgenowska - *ang. X-ray Diffraction*
SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa - *ang. Scanning Electron Microscopy*
TEM - transmisyjna mikroskopia elektronowa - *ang. Transmission Electron Microscopy*
SAED - wybiórcza dyfrakcja elektronów - *ang. Selected Area Electron Diffraction*
TKD - transmisyjna dyfrakcja Kikuchiego - *ang. Transmission Kikuchi Diffraction*
EBSD - dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych - *ang. Electron Backscatter Diffraction*
EDS - spektroskopia dyspersji energii - *ang. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*
FIB - wiązka jonów skupionych - *ang. Focused Ion Beam*
BET - metoda Brunauera–Emmetta–Teller - *ang. Brunauer–Emmett–Teller method*
FTIR - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera - *ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

Raman - spektroskopia Ramana - *ang. Raman spectroscopy*
UV-Vis - spektroskopia w zakresie UV-Vis - *ang. Ultraviolet-Visible Spectroscopy*
ZP – potencjał zeta – *ang. zeta potential*
MB - błękit metylenowy (barwnik modelowy) - *ang. methylene blue*
PVP - poliwinylpirolidon - *ang. polyvinylpyrrolidone*
PVA - alkohol poliwinylowy - *ang. polyvinyl alcohol*
EMI - ekranowanie przed zakłóceniami elektromagnetycznymi - *ang. Electromagnetic Interference Shielding*
Binder-through – technika powlekania z użyciem spoiwa
Binder-less – technika potlekania bez użycia spoiwa
Spin-coating - technika powlekania wirowego

Nazwy próbek

Serie Fe/Mn (CFTS/CMTS):

Fe0Mn1 - $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$
Fe0.2Mn0.8 - $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})\text{SnS}_4$
Fe0.4Mn0.6 - $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{SnS}_4$
Fe0.6Mn0.4 - $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{SnS}_4$
Fe0.8Mn0.2 - $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{SnS}_4$
Fe1Mn0 - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

Serie P/As (LIB-OLI):

P1As0 - $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ (Libetenit/LIB)
P0.9As0.1 - $\text{Cu}_2(\text{P}_{0.9}\text{As}_{0.1})\text{O}_4\text{OH}$
P0.7As0.3 - $\text{Cu}_2(\text{P}_{0.7}\text{As}_{0.3})\text{O}_4\text{OH}$
P0.5As0.5 - $\text{Cu}_2(\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5})\text{O}_4\text{OH}$
P0.3As0.7 - $\text{Cu}_2(\text{P}_{0.3}\text{As}_{0.7})\text{O}_4\text{OH}$
P0.1As0.9 - $\text{Cu}_2(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{O}_4\text{OH}$
P0As1 - $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ (Oliwenit/OLI)

Inne

CZTS - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - *ang. copper zinc tin sulfide*
CFTS - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - *ang. copper ferrum tin sulfide*
CMTS - $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ - *ang. copper manganese tin sulfide*
CFMTS – $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ - $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ *solid solution*
LIB - libetenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$) - *ang. libethenite*
OLI - oliwenit ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$) - *ang. olivenite*
LIB-OLI - roztwory stałe szeregu libetenit-oliwenit - *ang. libethenite-olivenite solid solution*

1. Wstęp: motywacja i założenia pracy

W ostatnich dekadach problem zanieczyszczenia wód powierzchniowych kolorowymi ściekami stał się jednym z kluczowych wyzwań dla ochrony środowiska. Szczególnie dotkliwy jest wpływ przemysłu tekstylnego, który w procesach barwienia i wykańczania tkanin zużywa ogromne ilości wody oraz szeroką gamę barwników. Zanieczyszczenia te trafiają do środowiska wodnego, powodując poważne szkody ekologiczne. Wiele z tych barwników jest toksycznych, trwałych i trudnych do usunięcia za pomocą konwencjonalnych metod oczyszczania. Dlatego poszukiwanie skutecznych i przyjaznych dla środowiska metod usuwania tych zanieczyszczeń staje się coraz pilniejsze i istotne dla ochrony ekosystemów wodnych.

Obecność zanieczyszczeń w zbiornikach wodnych ma dalekosiężne konsekwencje wykraczające poza kwestie estetyczne. Zanieczyszczenia te znacząco utrudniają przenikanie światła do środowiska wodnego, zaburzając delikatną równowagę ekosystemów podwodnych. Wraz ze spadkiem przenikania światła, proces fotosyntezy organizmów wodnych ulega poważnemu zahamowaniu. To zmniejszenie aktywności fotosyntezy prowadzi do spadku produkcji tlenu, co skutkuje niższym poziomem tlenu rozpuszczonego (DO) w wodzie. Kaskadowe skutki tego wskaźnika są głębokie i wielopłaszczyznowe. Flora i fauna wodna, których przetrwanie zależy od odpowiedniego stężenia tlenu, są narażone na rosnący stres i potencjalną śmiertelność. Populacje ryb mogą doświadczać spowolnienia tempa wzrostu, sukcesu reprodukcyjnego i ogólnego stanu zdrowia. Ponadto zmieniona dynamika tlenu może prowadzić do zmian w zbiorowiskach mikroorganizmów, potencjalnie sprzyjając rozwojowi szkodliwych bakterii i glonów. Tego rodzaju zmiany w składzie i funkcjonowaniu ekosystemów mogą ostatecznie doprowadzić do utraty różnorodności biologicznej i pogorszenia jakości wody, co wpływa nie tylko na bezpośrednie środowisko wodne, ale także na szersze systemy ekologiczne i ludzkie, które są zależne od tych zasobów wodnych.

Rosnąca skala problemu oraz rosnące wymagania prawne dotyczące jakości ścieków motywują do poszukiwania efektywnych, ekonomicznych i przyjaznych środowisku metod usuwania zanieczyszczeń barwnikowych. Wśród wielu strategii, takich jak adsorpcja, koagulacja czy utlenianie chemiczne, coraz większe zainteresowanie budzi fotokataliza. Metoda ta umożliwia wykorzystanie energii światła (w tym promieniowania słonecznego) do inicjacji reakcji utleniania zanieczyszczeń organicznych w obecności odpowiednio dobranych fotokatalizatorów. Pod wpływem fotonów o energii większej niż

szerokość pasma wzbronionego półprzewodnika, w materiale powstają pary elektron-dziura, które generują silnie reaktywne rodniki hydroksylowe ($\text{OH}\cdot$) oraz rodniki ponadtlenkowe ($\text{O}_2\cdot^-/\text{HO}_2\cdot$). Te wysokoenergetyczne cząsteczki utleniające rozkładają cząsteczki barwnika na związki prostsze, prowadząc w końcowym etapie do ich rozpadu do CO_2 , wody i soli mineralnych.

Dotychczasowe badania fotokatalizy skupiały się w dużej mierze na klasycznych tlenkach metali, takich jak TiO_2 czy ZnO . Choć materiały te są skuteczne i relatywnie stabilne, posiadają istotne ograniczenia - m.in. wąski zakres absorpcji promieniowania (głównie w zakresie UV), ograniczoną powierzchnię aktywną oraz możliwość rekombinacji wygenerowanych par elektron-dziura, co obniża efektywność reakcji. Z tego względu coraz większe znaczenie mają alternatywne fotokatalizatory o zoptymalizowanych właściwościach, w tym materiały syntetyzowane na bazie analogów minerałów.

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaproponowano wykorzystanie dwóch grup syntetycznych materiałów opartych na związkach miedzi, których struktura chemiczna i właściwości fotokatalityczne mogą być kształtowane poprzez substytucję pierwiastków. Pierwszą grupę stanowią siarkosole typu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, należące do półprzewodników o strukturze stanninu. Drugą grupę tworzą fosforany miedzi tworzące trójwymiarowe hierarchiczne struktury roztworów stałych szeregu libetenit $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - oliwenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$. Zmienność składu chemicznego w tych szeregach umożliwia nie tylko modyfikację morfologii cząstek i zwiększenie powierzchni reakcyjnej, ale również dostosowanie ich właściwości do efektywnego wykorzystania promieniowania widzialnego.

Motywacją do podjęcia badań jest hipoteza, że pośrednie roztwory stałe w obrębie wymienionych szeregów mogą wykazywać wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do ich czystych członów końcowych. Takie zjawisko może wynikać z synergii właściwości wynikającej z efektu mieszania kationów w sieci krystalicznej, co prowadzi do redukcji rekombinacji nośników ładunku oraz zwiększenia liczby centrów aktywnych na powierzchni. Założeniem prac eksperymentalnych było wytworzenie w warunkach laboratoryjnych wysokiej jakości analogów minerałów z szeregu stanninu z podstawieniami manganu (Mn) - $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ oraz serii roztworów stałych szeregu libetenit $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - oliwenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$, ich szczegółowa analiza strukturalna, morfologiczna i chemiczna, a następnie ocena

właściwości fotokatalitycznych w procesie degradacji błękitu metylenowego pod wpływem światła widzialnego.

W ramach badań zaplanowano:

- syntezę i wstępną charakterystykę serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ metodą hydrotermalną oraz $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ z roztworów wodnych,
- analizę wpływu substytucji ($\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$, $\text{As} \leftrightarrow \text{P}$) oraz stopnia rozwinięcia powierzchni na efektywność procesu fotodegradacji,
- porównanie aktywności katalitycznej z materiałami referencyjnymi, w tym z TiO_2 ,
- wyjaśnienie mechanizmu ewentualnego wzrostu aktywności fotokatalitycznej w pośrednich składach roztworów stałych.

Realizacja pracy ma szansę przyczynić się do rozwoju badań nad fotokatalizatorami nowej klasy, łączącymi zalety naturalnych minerałów i syntetycznych materiałów funkcjonalnych. Potencjalne wdrożenie takich rozwiązań mogłoby w perspektywie ograniczyć negatywny wpływ przemysłu na środowisko wodne, a także otworzyć drogę do szerszego wykorzystania światła słonecznego w procesach oczyszczania wód i ścieków.

2. Fotokataliza i fotokatalizatory

2.1 Problem zanieczyszczeń barwnikami w środowisku wodnym

Woda jest fundamentalnym składnikiem życia na Ziemi, pełniącym kluczową rolę w procesach biologicznych, chemicznych i fizycznych. Jej znaczenie wykracza poza podstawowe potrzeby organizmów żywych, obejmując również rolę w kształtowaniu klimatu, ekosystemów i krajobrazu. Wraz z rosnącą populacją światową i postępującą industrializacją, zapotrzebowanie na wodę stale wzrasta, co prowadzi do zwiększonego zanieczyszczenia i niedoborów tego cennego zasobu [1] [2]. W obliczu tych wyzwań, rozwijanie efektywnych metod oczyszczania i uzdatniania wody staje się priorytetem dla społeczności naukowej i inżynierskiej. Innowacyjne technologie, takie jak zaawansowane systemy filtracji membranowej, procesy fotokatalityczne czy biologiczne metody oczyszczania, oferują nowe możliwości w zakresie usuwania zanieczyszczeń i przywracania wody do stanu użyteczności [3]. Jednocześnie, coraz większą uwagę zwraca się na zrównoważone gospodarowanie zasobami wodnymi, obejmujące recykling wody, zbieranie wody deszczowej oraz optymalizację procesów przemysłowych pod kątem oszczędności wody [4].

Woda odgrywa kluczową rolę w przemyśle tekstylnym, będąc niezbędnym elementem wielu procesów produkcyjnych. Jednakże, intensywne wykorzystanie wody w tym sektorze prowadzi do generowania znacznych ilości ścieków, które zawierają różnorodne zanieczyszczenia chemiczne [5]. Szczególnie problematyczne są ścieki powstające w procesie farbowania, które mogą zawierać pozostałości barwników, środków pomocniczych oraz innych substancji chemicznych. Te zanieczyszczenia, jeśli nie zostaną odpowiednio oczyszczone, mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska wodnego i zdrowia ludzkiego [6]. W obliczu rosnącej świadomości ekologicznej i zastrzegających się regulacji prawnych, przemysł tekstylny stoi przed wyzwaniem opracowania i wdrożenia efektywnych metod oczyszczania ścieków. Konieczne jest rozwijanie innowacyjnych technologii, które pozwolą na skuteczne usuwanie barwników i innych zanieczyszczeń ze ścieków tekstylnych, przy jednoczesnym zachowaniu opłacalności ekonomicznej. Ponadto, coraz większą uwagę zwraca się na możliwość recyklingu i ponownego wykorzystania oczyszczonej wody w procesach produkcyjnych, co przyczyniłoby się do zmniejszenia ogólnego zużycia wody w przemyśle i redukcji jego wpływu na środowisko naturalne [2] [5].

Globalna produkcja barwników, sięgająca około miliona ton rocznie, stanowi poważne wyzwanie dla środowiska naturalnego. Znacząca część tych substancji, szacowana na około 30%, przedostaje się do ekosystemów wodnych w formie ścieków przemysłowych. Barwniki te charakteryzują się wyjątkową trwałością chemiczną i odpornością na biodegradację, co prowadzi do ich długotrwałej obecności w środowisku wodnym. Skutkuje to nie tylko widocznym zanieczyszczeniem wód, ale także głębokimi zmianami w ekosystemach [7].

Barwniki obecne w ściekach przemysłowych, zwłaszcza te pochodzące z przemysłu tekstylnego, stanowią poważne zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Ich negatywny wpływ wykracza poza bezpośrednią toksyczność i trwałość w środowisku [8]. Kluczowym problemem jest ograniczenie przenikania światła do głębszych warstw wody, co drastycznie zmienia warunki życia organizmów wodnych. Zmniejszona ilość światła hamuje proces fotosyntezy u glonów i roślin wodnych, co prowadzi do spadku produkcji tlenu i ograniczenia dostępności energii w całym łańcuchu pokarmowym. Te zmiany mogą wywołać efekt domina, zaburzając równowagę biologiczną w całym ekosystemie [9]. Konsekwencje obecności barwników w wodach powierzchniowych są daleko idące i złożone. Ograniczenie dostępu światła sprzyja rozwojowi środowisk beztlenowych, co z kolei faworyzuje wzrost populacji mikroorganizmów anaerobowych. Taka zmiana w składzie mikrobiologicznym wody może prowadzić do dalszej degradacji jej jakości i znaczącego zmniejszenia bioróżnorodności. Ponadto, zaburzenie podstawowych procesów ekologicznych, takich jak fotosynteza i produkcja tlenu, ma długotrwały wpływ na zdrowie i stabilność całego ekosystemu wodnego. Wiele barwników wykazuje właściwości toksyczne dla organizmów wodnych, co może powodować bezpośrednie zagrożenie dla różnorodności biologicznej [10]. W dłuższej perspektywie, kumulacja tych substancji w tkankach organizmów żywych może prowadzić do biomagnifikacji, czyli zwiększania stężenia toksyn na wyższych poziomach łańcucha pokarmowego. To zjawisko stanowi potencjalne zagrożenie nie tylko dla ekosystemów wodnych, ale również dla zdrowia ludzi, którzy mogą być narażeni na kontakt z zanieczyszczoną wodą lub spożywanie skażonych organizmów wodnych [11]. W rezultacie, zanieczyszczenie wód barwnikami nie tylko wpływa na estetykę zbiorników wodnych, ale przede wszystkim zagraża integralności i funkcjonowaniu całych ekosystemów, podkreślając pilną potrzebę skutecznych metod oczyszczania ścieków przemysłowych.

2.2 Metody oczyszczania ścieków przemysłu tekstylnego

Procesy oczyszczania ścieków z przemysłu tekstylnego odgrywają kluczową rolę w ochronie środowiska wodnego i zdrowia publicznego. Ścieki te cechują się wysokim stopniem zanieczyszczenia, obejmującym intensywne zabarwienie, wysokie biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie na tlen (BOD/COD) oraz dużą zawartość soli rozpuszczonych (TDS). Szczególnie problematyczne są ścieki z procesu barwienia bawełny, które zawierają trudno biodegradowalne barwniki reaktywne [12]. Aby skutecznie oczyszczać ścieki włókiennicze, opracowano szereg metod, w tym procesy fizyczne, chemiczne, biochemiczne oraz hybrydowe (Fig. 1). Metody te mają na celu nie tylko usunięcie barwy i związków toksycznych, ale także redukcję BOD/COD i TDS. Efektywne oczyszczanie ścieków przed ich odprowadzeniem do rzek jest niezbędne dla zachowania jakości wód powierzchniowych, które często stanowią źródło wody pitnej. Zastosowanie zaawansowanych technologii oczyszczania umożliwia ekonomiczne i skuteczne uzdatnianie ścieków włókienniczych [13]. Wdrożenie nowoczesnych systemów oczyszczania ścieków w przemyśle włókienniczym wymaga jednak znacznych nakładów finansowych i technologicznych. Konieczne jest również ciągłe monitorowanie efektywności procesów oczyszczania oraz dostosowywanie ich do zmieniających się parametrów ścieków. Optymalizacja tych procesów może prowadzić do zmniejszenia zużycia wody i energii, co przekłada się na korzyści ekonomiczne i środowiskowe dla przedsiębiorstw.

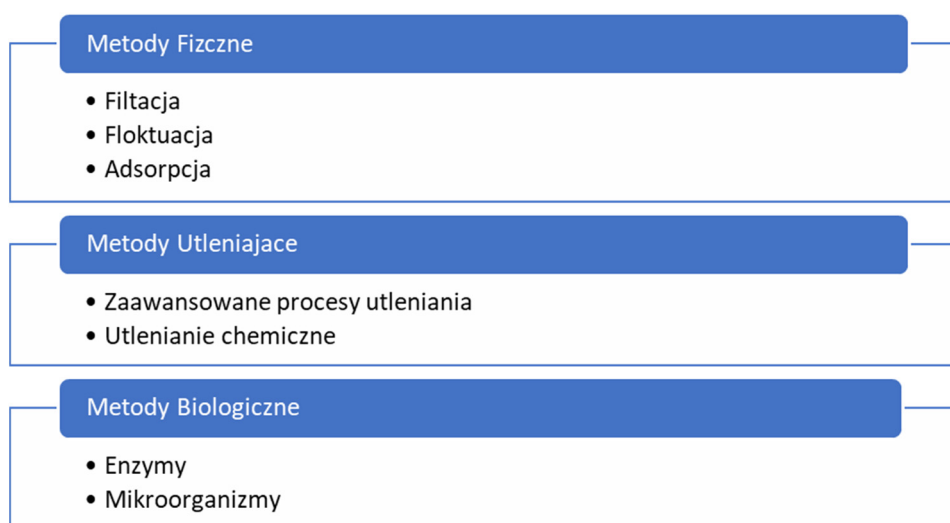


Figura 1. Metody oczyszczania ścieków z przemysłu tekstylnego w celu degradacji barwników.

2.2.1 Metody fizyczne

Fizyczne metody oparte na koagulacji i flokulacji wykazują zróżnicowaną skuteczność w procesie odbarwiania ścieków, w zależności od rodzaju zawartych w nich barwników. Szczególnie efektywne okazują się w przypadku ścieków zawierających barwniki dyspergujące, gdzie procesy te prowadzą do skutecznego usuwania cząstek barwnika z roztworu. Jednakże, w odniesieniu do ścieków zawierających barwniki reaktywne i kadziowe (ang. *vat dyes*), metody te charakteryzują się znacznie niższą efektywnością. Barwniki reaktywne i kadziowe, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, są trudniejsze do usunięcia za pomocą konwencjonalnych metod koagulacji i flokulacji, co przekłada się na niską skuteczność odbarwiania ścieków zawierających te związki [14].

Istotnym ograniczeniem stosowania metod fizycznych opartych na koagulacji i flokulacji jest generowanie znacznych ilości osadu podczas procesu oczyszczania. Problem ten, stanowi poważne wyzwanie zarówno z punktu widzenia ekonomicznego, jak i środowiskowego [15]. Duże ilości powstającego osadu wymagają dodatkowego przetwarzania i utylizacji, co zwiększa koszty całego procesu oczyszczania ścieków. Ponadto, zagospodarowanie osadów może stwarzać dodatkowe problemy ekologiczne, jeśli nie jest przeprowadzane w odpowiedni sposób [16]. Te czynniki sprawiają, że mimo skuteczności w przypadku niektórych rodzajów barwników, metody fizyczne oparte na koagulacji i flokulacji mają ograniczone zastosowanie w kompleksowym oczyszczaniu ścieków przemysłu tekstylnego.

Metody adsorpcyjne zyskały znaczącą popularność w dziedzinie oczyszczania ścieków ze względu na ich wyjątkową skuteczność w usuwaniu różnorodnych barwników. Kluczowym aspektem przy wyborze odpowiedniego sorbentu jest uwzględnienie kilku istotnych czynników, takich jak wysokie powinowactwo do związków barwnych, znacząca pojemność sorpcyjna oraz możliwość efektywnej regeneracji materiału [17] [18]. Te cechy determinują nie tylko skuteczność procesu odbarwiania, ale również jego ekonomiczność i zrównoważony charakter. Węgiel aktywny, choć uznawany za niezwykle skuteczny sorbent dla szerokiego spektrum barwników, napotyka na pewne ograniczenia w praktycznym zastosowaniu. Główne przeszkody to jego stosunkowo wysoka cena oraz trudności związane z procesem regeneracji [19]. Te czynniki skłaniają badaczy i przemysł do poszukiwania alternatywnych materiałów adsorpcyjnych, które mogłyby zaoferować podobną skuteczność przy niższych kosztach i łatwiejszej regeneracji. Rozwój takich

innowacyjnych sorbentów może przyczynić się do zwiększenia efektywności i dostępności metod adsorpcyjnych w oczyszczaniu ścieków przemysłowych zawierających barwniki. Aby zwiększyć opłacalność ekonomiczną metody adsorpcji, naukowcy eksplorują szeroki zakres alternatywnych materiałów sorpcyjnych. Obejmują one zarówno tańsze opcje naturalne i syntetyczne, takie jak torf, glina bentonitowa, popiół lotny i żywice polimerowe, jak i innowacyjne rozwiązania wykorzystujące surowce pochodzenia biologicznego. Jednakże, pomimo obiecujących perspektyw, zastosowanie tych alternatywnych sorbentów napotyka na pewne ograniczenia. Główne wyzwania obejmują trudności z regeneracją lub utylizacją materiałów, tendencję do tworzenia osadów oraz, w niektórych przypadkach, wciąż wysokie koszty [20]. W związku z tymi ograniczeniami, zastosowanie sorbentów jest rekomendowane głównie w dwóch scenariuszach: w procesach oczyszczania ścieków o niskim stężeniu zanieczyszczeń lub w sytuacjach, gdy sorbent jest szczególnie tani lub łatwy w regeneracji. Te warunki pozwalają na optymalizację efektywności kosztowej procesu adsorpcji, jednocześnie minimalizując potencjalne trudności związane z wykorzystaniem alternatywnych materiałów sorpcyjnych.

Techniki filtracyjne, takie jak ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO), odgrywają kluczową rolę w odzysku i ponownym wykorzystaniu wody w przemyśle włókienniczym. Skuteczność tych metod separacji zależy w dużej mierze od odpowiedniego doboru filtra i jego przepuszczalności, które muszą być dostosowane do specyficznego składu i temperatury ścieków włókienniczych. Zastosowanie membran w tym sektorze otwiera nowe możliwości w zakresie odzyskiwania zhydrolizowanych barwników reaktywnych oraz środków pomocniczych używanych w procesie barwienia [21].

Wykorzystanie technik membranowych przynosi znaczące korzyści środowiskowe, przyczyniając się do redukcji biologicznego zapotrzebowania na tlen (BOD), chemicznego zapotrzebowania na tlen (COD) oraz intensywności barwy ścieków [22]. Te pozytywne efekty nie tylko poprawiają jakość oczyszczonych ścieków, ale także umożliwiają ich ponowne wykorzystanie w procesach produkcyjnych, co prowadzi do zmniejszenia zużycia wody i kosztów operacyjnych. Ponadto, odzysk cennych substancji chemicznych, takich jak barwniki i środki pomocnicze, może przyczynić się do bardziej zrównoważonego i ekonomicznego funkcjonowania przemysłu włókienniczego. Należy jednak pamiętać, że membrany mają także istotne wady, takie jak wysoki koszt początkowej inwestycji, ryzyko zatykania się membrany

oraz powstawanie dodatkowych odpadów zawierających nierozpuszczalne w wodzie barwniki (np. indygo) i skrobię, które wymagają dalszej obróbki [23]. Membrany, choć skuteczne w procesach oczyszczania, niosą ze sobą szereg wyzwań. Wysoki koszt początkowej inwestycji może stanowić barierę dla wielu przedsiębiorstw, szczególnie mniejszych lub rozpoczynających działalność. Ponadto ryzyko zatykania się membrany, która wymaga regularnej konserwacji i czyszczenia, zwiększa koszty operacyjne i może prowadzić do przestojów w produkcji. Problem ten jest szczególnie dotkliwy w przypadku ścieków zawierających duże ilości zawiesin lub substancji koloidalnych.

Dodatkowym wyzwaniem jest powstawanie odpadów zawierających nierozpuszczalne w wodzie barwniki, takie jak indygo oraz skrobię. Te odpady wymagają dalszej obróbki, co komplikuje proces oczyszczania i generuje dodatkowe koszty. Konieczność opracowania efektywnych metod utylizacji tych odpadów staje się istotnym aspektem w kontekście zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska. Wymaga to często zaawansowanych technologii i specjalistycznej wiedzy, co może stanowić dodatkowe obciążenie dla przedsiębiorstw stosujących membrany w swoich procesach oczyszczania [24].

2.2.2 Metody utleniania

Zaawansowane procesy utleniania (ang. *advanced oxidation processes* AOP) i utlenianie chemiczne stanowią kluczowe metody w degradacji barwników i innych szkodliwych substancji w środowisku wodnym. Ich popularność wynika z relatywnej prostoty implementacji oraz wysokiej skuteczności. AOP wykorzystują reaktywne formy tlenu, takie jak rodniki hydroksylowe, do rozkładu zanieczyszczeń organicznych na mniej szkodliwe lub całkowicie nieszkodliwe produkty. Procesy te mogą być inicjowane różnymi metodami, w tym poprzez zastosowanie promieniowania UV, ozonu, nadtlenu wodoru czy katalizatorów [25]. Z kolei utlenianie chemiczne opiera się na bezpośrednim użyciu silnych utleniaczy do degradacji zanieczyszczeń.

Elastyczność tych metod pozwala na ich zastosowanie w różnorodnych warunkach środowiskowych i dla szerokiego spektrum zanieczyszczeń. Mogą być stosowane samodzielnie lub w kombinacji, tworząc hybrydowe zaawansowane procesy utleniania, które często wykazują synergistyczne efekty, zwiększając efektywność degradacji. Ta wszechstronność czyni je szczególnie cennymi w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, gdzie występuje złożona mieszanina zanieczyszczeń, w tym barwniki, pestycydy i inne toksyczne związki organiczne. Zdolność do częściowej lub całkowitej

mineralizacji tych substancji czyni AOP i utlenianie chemiczne kluczowymi technologiami w dążeniu do zrównoważonego zarządzania zasobami wodnymi i ochrony środowiska [26].

Procesy zaawansowanego utleniania (AOP) obejmują szereg metod, z których każda ma na celu generowanie wysoce reaktywnych form tlenu, zdolnych do degradacji trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych [27]. Kawitacja, zarówno akustyczna jak i hydrodynamiczna, jest jednym z takich procesów, wykorzystującym zjawisko tworzenia i implozji pęcherzyków gazowych w cieczy, co prowadzi do powstawania lokalnych obszarów o ekstremalnie wysokich temperaturach i ciśnieniach. Utlenianie fotokatalityczne z kolei wykorzystuje energię światła słonecznego do aktywacji katalizatorów półprzewodnikowych, inicjując reakcje prowadzące do rozkładu zanieczyszczeń. Reakcja Fentona, oparta na interakcji jonów żelaza z nadtlaniem wodoru, jest szczególnie skuteczna w degradacji różnorodnych barwników, zarówno rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych w wodzie [28]. Każda z tych metod AOP ma swoje specyficzne zalety i ograniczenia. Na przykład, podczas gdy reakcja Fentona wykazuje wysoką skuteczność w rozkładzie szerokiego spektrum zanieczyszczeń organicznych, jej główną wadą jest tworzenie osadu żelazowego. Osad ten powstaje w wyniku flokulacji odczynnika Fentona z cząsteczkami barwnika, co może prowadzić do wtórnego zanieczyszczenia oczyszczanej wody i konieczności dodatkowego etapu separacji. Z drugiej strony, metody takie jak kawitacja czy fotokataliza nie generują dodatkowych odpadów stałych, ale mogą wymagać specjalistycznego sprzętu lub odpowiednich warunków środowiskowych (np. dostępu do światła słonecznego w przypadku fotokatalizy). Wybór odpowiedniej metody AOP zależy zatem od specyfiki zanieczyszczeń, dostępnej infrastruktury oraz względów ekonomicznych i środowiskowych [27].

Metody utleniania chemicznego wykorzystujące ozon (O_3) i nadtlenek wodoru (H_2O_2) są skutecznym sposobem oczyszczania ścieków z barwników. Działanie tych utleniaczy polega na tworzeniu silnych, nieselektywnych rodników hydroksylowych w środowisku o wysokim pH. Te reaktywne cząsteczki, dzięki swojemu wysokiemu potencjałowi oksydacyjnemu, są w stanie efektywnie rozbijać sprzężone wiązania podwójne w chromoforach barwników oraz inne złożone struktury, takie jak pierścienie aromatyczne [29] [30]. Proces ten prowadzi do powstawania mniejszych, niechromoforowych cząsteczek, co w rezultacie zmniejsza intensywność barwy ścieków. Chociaż metody te są szczególnie skuteczne w przypadku barwników zawierających

wiązania podwójne, charakteryzują się one niższą szybkością degradacji w porównaniu do zaawansowanych procesów utleniania (AOP). Wynika to z faktu, że procesy wykorzystujące ozon i nadtlenek wodoru wytwarzają mniejszą ilość rodników hydroksylowych niż metody AOP [31]. Niemniej jednak, utlenianie chemiczne pozostaje ważnym narzędziem w arsenale technik oczyszczania ścieków, oferując kompromis między skutecznością a szybkością degradacji zanieczyszczeń barwnych.

Ozonowanie jako metoda oczyszczania ścieków oferuje znaczące korzyści, ale wiąże się również z pewnymi wyzwaniem. Główną zaletą jest możliwość stosowania ozonu w formie gazowej, co nie zwiększa objętości ścieków ani nie prowadzi do powstawania osadów. Ta cecha czyni ozonowanie atrakcyjną opcją w przypadkach, gdzie minimalizacja dodatkowych odpadów jest priorytetem. Jednakże, proces ten może prowadzić do tworzenia toksycznych produktów ubocznych, nawet w przypadku biodegradowalnych barwników, co stanowi istotne zagrożenie dla środowiska [30]. Kolejnym wyzwaniem związanym z ozonowaniem jest jego wysoki koszt operacyjny. Wynika to z konieczności ciągłego dostarczania ozonu do ścieków ze względu na jego krótki czas półtrwania w wodzie, wynoszący około 10 minut przy pH 7 [30]. Stabilność ozonu jest dodatkowo obniżana przez obecność soli, wysokie pH oraz podwyższoną temperaturę. W warunkach zasadowych ($\text{pH} > 8,5$) rozkład ozonu zachodzi szybciej, co wymaga stałego monitorowania pH ścieków w celu utrzymania efektywności procesu [32]. Te czynniki sprawiają, że ozonowanie, mimo swoich zalet, może być kosztowne i wymagające w implementacji, szczególnie w przypadku oczyszczania dużych ilości ścieków lub w warunkach, gdzie kontrola parametrów procesu jest utrudniona.

Degradacja barwników metodą łączącą promieniowanie UV z H_2O_2 jest skutecznym i ekologicznym rozwiązaniem w oczyszczaniu ścieków włókienniczych. Proces ten opiera się na synergicznym działaniu światła ultrafioletowego i nadtlenu wodoru, prowadząc do generowania wysokich stężeń rodników hydroksylowych. Te wysoce reaktywne cząsteczki są kluczowe w rozkładzie złożonych struktur barwników i innych materiałów organicznych [33]. Zaletą tej metody jest brak powstawania osadów oraz redukcja nieprzyjemnych zapachów, co czyni ją szczególnie atrakcyjną dla przemysłu tekstylnego. Efektywność procesu degradacji barwników zależy od szeregu czynników, które wymagają optymalizacji. Kluczowe parametry obejmują natężenie promieniowania UV, pH roztworu, strukturę molekularną barwnika oraz skład kąpieli barwiarskiej. Odpowiednie dostosowanie tych zmiennych pozwala na maksymalizację wydajności procesu, prowadząc do pełnej mineralizacji

zanieczyszczeń organicznych do dwutlenku węgla i wody. Badania wykazują, że precyzyjne kontrolowanie tych parametrów może znacząco wpłynąć na szybkość i kompletność degradacji barwników, co ma istotne znaczenie dla efektywnego oczyszczania ścieków przemysłowych [34]. Rodniki, będące kluczowymi czynnikami w procesach oczyszczania, mogą być generowane na różne sposoby, wykraczające poza tradycyjne metody. Połączenie ozonu z nadtlenkiem wodoru stanowi jedną z efektywnych technik, podczas gdy wykorzystanie nośników energii, takich jak promieniowanie UV, światło słoneczne czy ultradźwięki, w obecności ozonu lub H_2O_2 , otwiera nowe możliwości w tej dziedzinie [33]. Te zaawansowane metody, znacząco zwiększają efektywność procesu generowania rodników, co przekłada się na skuteczniejsze oczyszczanie.

Techniki hybrydowe, łączące różne metody generowania rodników, wykazują znaczącą przewagę nad pojedynczymi metodami pod względem czasu oczyszczania. Jednakże, ta zwiększona efektywność wiąże się z wyższymi kosztami energetycznymi [35]. Balans między skróconym czasem oczyszczania a zwiększonymi nakładami energetycznymi stanowi kluczowe wyzwanie w optymalizacji tych procesów. Wybór odpowiedniej techniki musi zatem uwzględniać nie tylko efektywność oczyszczania, ale również aspekty ekonomiczne i energetyczne, co wymaga kompleksowego podejścia do projektowania i wdrażania systemów oczyszczania opartych na rodnikach.

Biorąc pod uwagę powyższe metody, kawitacja, jako jedna z nowszych technologii oczyszczania ścieków włókienniczych wykazuje obiecujące rezultaty pomimo ograniczonej liczby badań w tym zakresie. Jej skuteczność przejawia się w zdolności do obniżania toksyczności ścieków, zmniejszania stosunku COD do TOC oraz poprawy wskaźnika biodegradacji (BI). Dodatkowo, metoda ta wykazuje zdolność do redukcji barwy ścieków. Istotną zaletą kawitacji jest jej energooszczędność, co czyni ją atrakcyjną opcją jako etap wstępny w połączeniu z innymi zaawansowanymi procesami utleniania lub metodami biologicznymi [36]. Ekonomiczna przewaga kawitacji nad innymi metodami oczyszczania ścieków włókienniczych jest znacząca. Niższe koszty eksploatacji w porównaniu z alternatywnymi technikami czynią ją atrakcyjną opcją dla przemysłu. Elastyczność tej metody, umożliwiająca jej integrację z innymi procesami, otwiera nowe możliwości w zakresie efektywnego i kompleksowego oczyszczania ścieków [37]. Dalsze badania nad kawitacją mogą przyczynić się do optymalizacji tej technologii i szerszego jej zastosowania w przemyśle

włókienniczym, potencjalnie prowadząc do znaczących postępów w dziedzinie ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju.

2.2.3 Metody biologiczne

Proces biologiczny w oczyszczaniu ścieków włókienniczych koncentruje się na eliminacji rozpuszczonych substancji. Jego efektywność jest uzależniona od kilku kluczowych czynników: proporcji między ilością substancji organicznych a ilością barwnika, populacji mikroorganizmów, temperatury oraz stężenia tlenu w systemie [38]. Te parametry mają bezpośredni wpływ na zdolność mikroorganizmów do rozkładu zanieczyszczeń. Optymalizacja tych czynników jest kluczowa dla osiągnięcia wysokiej skuteczności oczyszczania.

Metody biologiczne można sklasyfikować w zależności od zapotrzebowania na tlen [39]. Wyróżniamy procesy tlenowe, które wymagają obecności tlenu; beztlenowe, zachodzące w środowisku pozbawionym tlenu; anoksydacyjne, gdzie tlen jest nieobecny, ale azotany są dostępne jako akceptory elektronów; oraz fakultatywne, w których mikroorganizmy mogą funkcjonować zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Często stosuje się kombinacje tych metod, tworząc złożone systemy oczyszczania, które pozwalają na efektywne usuwanie różnorodnych zanieczyszczeń obecnych w ściekach włókienniczych. Wybór odpowiedniej metody lub ich kombinacji zależy od specyfiki ścieków oraz wymaganych parametrów oczyszczania. Metody tlenowe i beztlenowe stanowią kluczowe podejścia w biologicznym oczyszczaniu ścieków włókienniczych. Metody tlenowe polegają na wykorzystaniu mikroorganizmów, które rozkładają zanieczyszczenia organiczne w obecności tlenu. Proces ten jest efektywny w usuwaniu biodegradowalnych substancji i redukcji biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) [40]. Z kolei metody beztlenowe wykorzystują mikroorganizmy anaerobowe, które rozkładają zanieczyszczenia w środowisku pozbawionym tlenu. Ta metoda jest szczególnie skuteczna w przypadku ścieków o wysokim stężeniu zanieczyszczeń organicznych i może prowadzić do produkcji biogazu jako produktu ubocznego [41].

W praktyce przemysłowej często stosuje się zintegrowane podejście, łączące obie metody w celu osiągnięcia optymalnych rezultatów oczyszczania. Proces rozpoczyna się od etapu beztlenowego, który skutecznie redukuje chemiczne zapotrzebowanie na tlen (COD) w ściekach o wysokim stężeniu zanieczyszczeń. Następnie ścieki o obniżonym COD poddawane są procesowi tlenowemu, który służy jako etap doczyszczający [42].

Takie połączenie metod pozwala na efektywne usunięcie szerokiego spektrum zanieczyszczeń, optymalizację zużycia energii oraz minimalizację produkcji osadów ściekowych. Zintegrowane podejście umożliwia dostosowanie procesu oczyszczania do specyficznych wymagań ścieków włókienniczych, które często charakteryzują się złożonym składem chemicznym i zmiennymi parametrami [43].

Wytwarzanie biometanu w procesie beztlenowym jest skuteczną metodą przetwarzania ścieków o wysokim stężeniu związków organicznych, mierzonym jako chemiczne zapotrzebowanie tlenu (COD) [44]. Proces ten jest szczególnie efektywny dla ścieków o COD przekraczającym 3 g/L^{-1} , co jest charakterystyczne dla ścieków pochodzących z procesów odklejania. Takie ścieki zawierają łatwo biodegradowalne związki organiczne, jak alkohol poliwinylowy (PVA) czy skrobia, które stanowią doskonale substraty dla bakterii metanogennych [45]. Powstały w wyniku procesu beztlenowego biometan ma znaczącą wartość opałową, co czyni go cennym produktem ubocznym oczyszczania ścieków. Energia uzyskana ze spalania tego biogazu może być efektywnie wykorzystana w kolejnym etapie oczyszczania, jakim jest tlenowe doczyszczanie ścieków. Takie podejście nie tylko zwiększa ogólną efektywność energetyczną procesu oczyszczania, ale także przyczynia się do redukcji kosztów operacyjnych i zmniejszenia śladu węglowego całej instalacji. Integracja beztlenowego wytwarzania biogazu z tlenowym doczyszczaniem stanowi przykład zrównoważonego i ekonomicznie opłacalnego rozwiązania w gospodarce wodno-ściekowej [44] [46].

W procesie biodegradacji barwników w ściekach, mikroorganizmy przechodzą adaptację do obecności tych substancji. Poprzez mechanizm selekcji naturalnej, powstają nowe szczepy bakterii i grzybów, które wykazują zwiększoną odporność na toksyczne działanie barwników. Te zaadaptowane mikroorganizmy mają zdolność do przekształcania części barwników w formy mniej szkodliwe dla środowiska, co stanowi kluczowy element w procesie oczyszczania ścieków [47]. Mechanizm biodegradacji trudno rozkładalnych barwników opiera się na działaniu szeregu enzymów produkowanych przez te mikroorganizmy. Do najważniejszych enzymów zaangażowanych w ten proces należą: laktaza, ligninoperoksydaza, reduktaza NADH-DCIP, tyrozynaza, heksanooksydaza oraz aminopirynowa N-demetylaza [48]. Każdy z tych enzymów pełni specyficzną funkcję w rozkładzie złożonych struktur barwników, katalizując reakcje, które prowadzą do ich degradacji lub transformacji w mniej toksyczne związki. Dzięki temu złożonemu systemowi enzymatycznemu, mikroorganizmy są w stanie skutecznie redukować stężenie i szkodliwość barwników

w ściekach, przyczyniając się do efektywnego oczyszczania wód przemysłowych. Metody biologiczne pełnej degradacji ścieków włókienniczych oferują szereg istotnych korzyści dla środowiska i ekonomii. Ich przyjazność dla ekosystemu wynika z wykorzystania naturalnych procesów mikrobiologicznych, które minimalizują negatywny wpływ na otoczenie [49]. Konkurencyjny koszt tych metod czyni je atrakcyjną alternatywą dla bardziej kosztownych rozwiązań fizycznych czy chemicznych. Dodatkowo, niska produkcja osadów znacząco redukuje problemy związane z ich utylizacją, co jest często wyzwaniem w przypadku innych metod oczyszczania [50]. Kolejną zaletą metod biologicznych jest wytwarzanie nietoksycznych metabolitów lub całkowity rozkład zanieczyszczeń, co eliminuje ryzyko wprowadzania szkodliwych substancji do środowiska. Ponadto, metody te charakteryzują się mniejszym zużyciem wody w porównaniu z metodami fizycznymi lub utleniającymi, co jest szczególnie istotne w kontekście globalnych wyzwań związanych z dostępnością zasobów wodnych. Możliwość pracy z bardziej skoncentrowanymi ściekami lub mniejsza potrzeba rozcieńczania przyczynia się do zwiększenia efektywności procesu oczyszczania i redukcji kosztów operacyjnych [51].

Skuteczność metod biologicznej degradacji zależy od zdolności adaptacyjnych wybranych mikroorganizmów oraz ich aktywności enzymatycznej. Takie podejście umożliwiło izolację i testowanie licznych mikroorganizmów i enzymów pod kątem degradacji różnych barwników. Izolacja wysoce wydajnych mikroorganizmów i ich zastosowanie w procesach degradacji stanowi interesujący aspekt biologicznego oczyszczania ścieków tekstylnych. Szeroka gama mikroorganizmów, w tym bakterii, grzybów i glonów, wykazuje zdolność do rozkładu wielu typów barwników obecnych w tych ściekach. Zastosowanie metod biologicznych do degradacji barwników niesie ze sobą wiele korzyści, takich jak przyjazność dla środowiska, opłacalność oraz potencjał do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń. Badacze koncentrują się na identyfikacji i optymalizacji szczepów mikroorganizmów o zwiększonej zdolności degradacyjnej, a także na zrozumieniu szlaków enzymatycznych biorących udział w rozkładzie barwników. Takie podejście nie tylko odpowiada na pilną potrzebę oczyszczania ścieków, lecz także przyczynia się do rozwoju zrównoważonych i wydajnych technologii oczyszczania środowiska w przemyśle tekstylnym.

2.3 Fotokataliza

Fotokataliza jako zaawansowana technika oczyszczania, zyskuje coraz większe znaczenie w kontekście ochrony środowiska i przemysłu. Jej skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń z wody i powietrza wynika z unikalnego mechanizmu działania, gdzie reakcja chemiczna jest inicjowana lub przyspieszana przez absorpcję światła przez fotokatalizator. Proces ten, szczególnie w formie heterogenicznej, oferuje szeroki zakres zastosowań, od całkowitego lub częściowego utleniania, przez przenoszenie wodoru, aż po działanie antybakteryjne. Kluczową zaletą fotokatalizy heterogenicznej jest łatwość separacji katalizatora po reakcji, co znacznie zwiększa efektywność i praktyczność tej metody w zastosowaniach przemysłowych. Fotokatalityczna degradacja związków chemicznych staje się coraz bardziej istotnym narzędziem w walce z zanieczyszczeniami środowiska. Jako część zaawansowanych procesów utleniania (ang. *Advanced Oxidation Technologies*), metoda ta wykazuje wyjątkową skuteczność w rozkładzie trudno biodegradowalnych związków organicznych, co czyni ją szczególnie cenną w oczyszczaniu kolorowych ścieków przemysłowych. Proces ten wykorzystuje energię światła do aktywacji katalizatora, prowadząc do generowania reaktywnych form tlenu, które są w stanie efektywnie rozkładać zanieczyszczenia organiczne na mniej szkodliwe lub całkowicie nieszkodliwe produkty. Ta zdolność do przekształcania szkodliwych substancji w bezpieczne związki stawia fotokatalityczną degradację na czele innowacyjnych rozwiązań w dziedzinie ochrony środowiska i oczyszczania wody oraz powietrza [52] [53] [54].

2.4 Mechanizm fotokatalizy

Fotokataliza zyskała znaczącą uwagę jako obiecująca metoda ze względu na swoje unikalne cechy i skuteczność. Proces ten wyróżnia się brakiem konieczności stosowania dodatkowych chemikaliów lub gazów, co eliminuje ryzyko wtórnego zanieczyszczenia środowiska. Ta cecha jest szczególnie istotna w kontekście rosnącej świadomości ekologicznej i dążenia do zrównoważonych rozwiązań w ochronie środowiska. Ponadto fotokataliza charakteryzuje się wysoką zdolnością utleniającą, co umożliwia rozkład nawet najbardziej trwałych zanieczyszczeń do prostszych, mniej szkodliwych form [55].

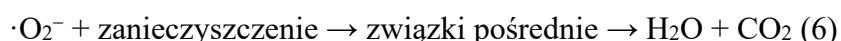
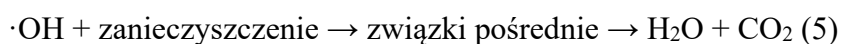
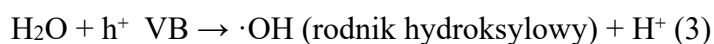
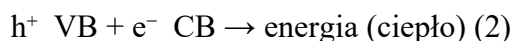
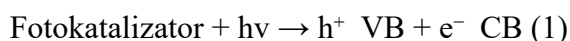
Mechanizm degradacji fotokatalitycznej, zobrazowany na Figurze 2, demonstrowa kompleksowość i efektywność tego procesu. Fotokataliza wykorzystuje energię światła do aktywacji katalizatora, który następnie inicjuje serię reakcji chemicznych

prowadzących do rozkładu zanieczyszczeń. Ta metoda okazuje się szczególnie skuteczna w przypadku trudnych do usunięcia substancji, które często stanowią wyzwanie dla konwencjonalnych metod oczyszczania. Dzięki swojej wszechstronności i efektywności, fotokataliza znajduje zastosowanie w różnorodnych dziedzinach, od oczyszczania wody i powietrza po samoczyszczące się powierzchnie i materiały budowlane.

Fotokataliza jest złożonym procesem, który rozpoczyna się od transportu zanieczyszczeń z otaczającego środowiska na powierzchnię fotokatalizatora. W przypadku barwników, związki te są początkowo adsorbowane na powierzchni katalizatora, gdzie następnie zachodzą reakcje utleniania i redukcji. Te reakcje redoks są inicjowane przez fotogenerowane nośniki ładunku - elektrony w paśmie przewodnictwa (CB) oraz dziury w paśmie walencyjnym (VB). Proces ten jest kluczowy dla efektywnego rozkładu zanieczyszczeń.

Po zakończeniu reakcji redoks, produkty powstałe w wyniku rozkładu zanieczyszczeń ulegają desorpcji z powierzchni fotokatalizatora. Następnie są one transportowane z powrotem do fazy ciekłej otaczającego środowiska. Ten cykl adsorpcji, reakcji i desorpcji jest fundamentalny dla ciągłego procesu oczyszczania. Efektywność fotokatalizy zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj i struktura fotokatalizatora, intensywność i długość fali światła, pH roztworu, temperatura oraz stężenie zanieczyszczeń. Zrozumienie tych mechanizmów jest kluczowe dla optymalizacji procesów fotokatalitycznych w zastosowaniach środowiskowych i przemysłowych [56].

Reakcje odpowiedzialne za fotokatalityczną degradację barwników można podsumować następująco:



Fotokataliza jest szczególnie intensywnie badana w odniesieniu do degradacji barwników organicznych, które stanowią jedną z głównych grup zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych [57] [58] [59]. Jasne zrozumienie zjawisk związanych z fotokatalityczną degradacją barwników jest kluczowe dla rozwoju bardziej

efektywnych i selektywnych fotokatalizatorów. Najintensywniej badanymi grupami barwników pod tym względem są tiazyny, z błękitem metylenowym jako głównym przedstawicielem, oraz ksanteny, z rodaminą B na czele. Te grupy barwników mają szczególne znaczenie w kontekście zanieczyszczeń środowiska i posiadają unikalne właściwości, które czynią je interesującymi obiektami badań. Głębsza wiedza na temat mechanizmów reakcji, interakcji między katalizatorem a barwnikiem oraz wpływu różnych czynników środowiskowych pozwala na optymalizację procesu i projektowanie systemów o zwiększonej wydajności. Takie zrozumienie umożliwi również przewidywanie potencjalnych problemów i opracowywanie strategii ich rozwiązywania, co prowadzi do bardziej niezawodnych i stabilnych procesów oczyszczania ścieków przemysłowych.

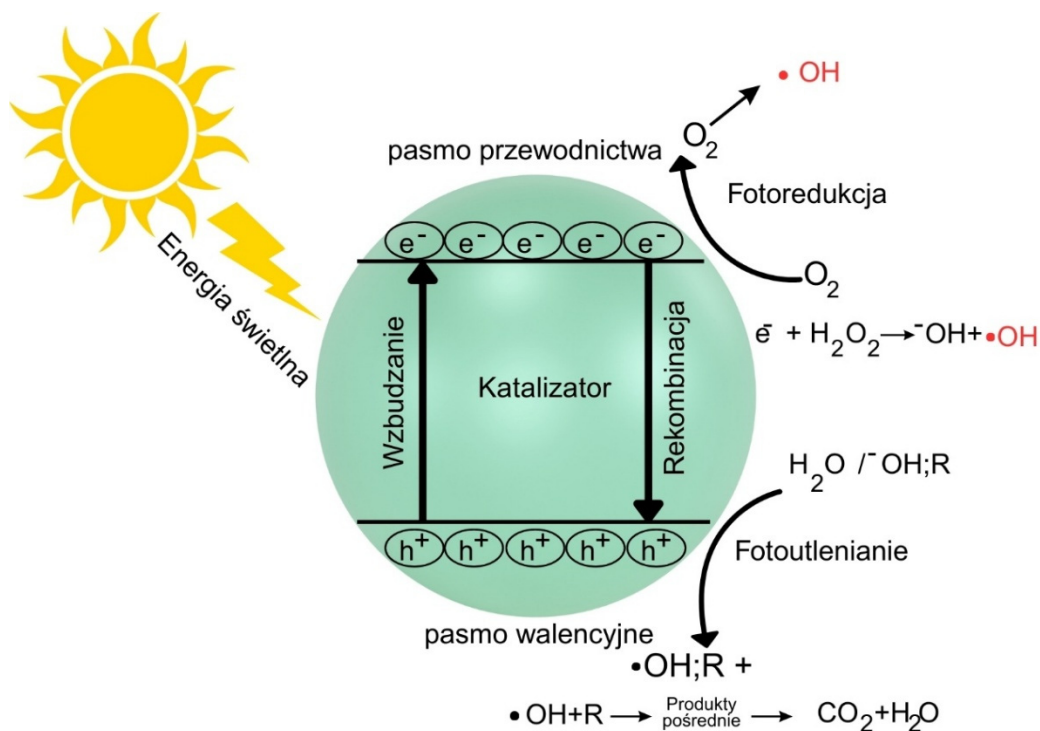


Figura 2. Schemat mechanizmu wzbudzenia fotokatalizatora pod wpływem promieniowania.

2.5 Czynniki warunkujące proces fotokatalizy

Projektowanie i ustawienia reaktora fotokatalitycznego są kluczowe dla skuteczności procesu fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych. Idealny reaktor powinien cechować się wysoką szybkością przenoszenia masy, dynamiczną kinetyką

oraz dużą powierzchnią reakcyjną. Proces ten obejmuje adsorpcję lub desorpcję zanieczyszczeń na powierzchni katalizatora, a następnie ich fotodegradację [60]. Jednak projektowanie takich reaktorów napotyka wiele trudności, w tym niskie stężenia zanieczyszczeń w wodzie, co może prowadzić do wolniejszego tempa fotodegradacji i wydłużenia czasu reakcji [61].

Reaktory fotokatalityczne można podzielić na podstawie rodzaju katalizatora, który może być zawieszony lub unieruchomiony. Skuteczność procesu fotodegradacji jest uzależniona od wielu czynników, takich jak dawka i struktura fotokatalizatora, stężenie zanieczyszczeń, intensywność promieniowania, pH oraz temperatura systemu. Większość badań dotyczących reaktorów fotokatalitycznych odbywa się w warunkach laboratoryjnych z powodu złożoności procesu i potrzeby optymalizacji wielu zmiennych [62]. Dlatego projektowanie wydajnych reaktorów fotokatalitycznych wymaga wszechstronnego podejścia, które bierze pod uwagę zarówno aspekty inżynierskie, jak i fizykochemiczne procesu fotodegradacji.

2.5.1 Dawka fotokatalizatora

Ilość fotokatalizatora w procesie fotokatalitycznym odgrywa kluczową rolę w efektywności fotodegradacji. Zwiększenie dawki fotokatalizatora prowadzi do wzrostu całkowitej powierzchni katalizatora, co skutkuje większą liczbą aktywnych miejsc na powierzchni półprzewodnika [63]. W rezultacie generowanych jest więcej reaktywnych rodników ($\text{HO}\cdot$ i $\text{O}_2\cdot-$), które przyczyniają się do reakcji. Istnieje zatem pozytywna korelacja między dawką fotokatalizatora a szybkością degradacji, jednak zależność ta ma swoje ograniczenia. Gdy dawka fotokatalizatora przekracza optymalną ilość, reakcja może ulec spowolnieniu. Zjawisko to można wytłumaczyć aglomeracją fotokatalizatora, która utrudnia przenikanie promieniowania głęboko do roztworu [64] [65] [58]. Nadmiar fotokatalizatora może prowadzić do ograniczenia przenikania światła na dużą powierzchnię katalityczną, powodując rozproszenie większej ilości promieniowania. Złożoność struktur chemicznych może wpływać na interakcję między fotokatalizatorami a skutecznością degradacji. Niewystarczająca dawka katalizatora skutkuje zmniejszeniem szybkości degradacji, podczas gdy zbyt duża dawka może nie przynosić dalszego wzrostu efektywności usuwania zanieczyszczeń. Badania wykazały, że skuteczność fotodegradacji wzrastała wraz ze zwiększeniem dawki fotokatalizatora z 0,1 do 0,3 g/L⁻¹, co potwierdza istnienie optymalnego zakresu dawkowania fotokatalizatora dla osiągnięcia najlepszych wyników w procesie fotokatalitycznym [66].

2.5.2 Wpływ początkowego stężenia zanieczyszczenia

Ilość zanieczyszczeń w roztworze również odgrywa ważną rolę w efektywności procesu fotodegradacji, zwłaszcza w kontekście rzeczywistych ścieków, gdzie stężenia nieustannie się zmieniają. Optymalizacja początkowego stężenia substratu w odniesieniu do liczby aktywnych miejsc reaktywnych jest niezbędna do maksymalizacji wydajności procesu. Przy niskich stężeniach zanieczyszczeń nadmiar reaktywnych rodników ($\text{HO}\cdot$ i $\text{O}_2\cdot^-$) w stosunku do cząsteczek organicznych prowadzi do zmniejszonej liczby zderzeń i reakcji między nimi [67] [68]. Niemniej jednak, utrzymanie niskiego poziomu zanieczyszczeń zazwyczaj skutkuje najwyższą wydajnością fotodegradacji. Badania wykazały, że najwyższą szybkość degradacji osiągnięto przy początkowym stężeniu zanieczyszczenia wynoszącym 0,01 mM w ciągu 90 minut eksperymentu [69] [70]. Wyższe stężenia zanieczyszczeń mogą prowadzić do zahamowania generowania reaktywnych rodników poprzez adsorpcję cząsteczek na powierzchni fotokatalizatora. Zjawisko to podkreśla znaczenie precyzyjnego doboru parametrów reakcji, takich jak czas naświetlania i stężenie substratów, w celu osiągnięcia optymalnego poziomu degradacji zanieczyszczeń w procesach fotokatalitycznych.

2.5.3 Wpływ intensywności i długości fali promieniowania

Długość fali oraz intensywność promieniowania mają kluczowe znaczenie w procesach fotokatalitycznych, wpływając na rozkładanie zanieczyszczeń. Badania wykazały, że promieniowanie o określonych parametrach, dzięki swojej powtarzalności i efektywności, może przewyższać skutecznością naturalne źródła światła [71]. Związek między intensywnością promieniowania a szybkością rozkładu jest złożony i zmienia się w zależności od zakresu intensywności. Przy niskich intensywnościach obserwuje się liniowy wzrost szybkości rozkładu, przy średnich - zależność od pierwiastka kwadratowego intensywności, a przy wysokich - brak zależności od intensywności [72].

Zjawisko to wynika z faktu, że przy większych natężeniach liczba miejsc aktywnych na powierzchni katalizatora pozostaje stała, co prowadzi do osiągnięcia pewnego poziomu nasycenia reakcji. Różnice w efektywności poszczególnych źródeł promieniowania wynikają m.in. z dopasowania energii fotonów do przerwy energetycznej fotokatalizatora. W przypadku źródeł o mniejszej zawartości promieniowania o odpowiedniej energii, jedynie część fotonów uczestniczy we wzbudzeniu elektronów, co skutkuje niższą wydajnością degradacji [73] [74].

Zwiększenie natężenia promieniowania prowadzi do wzrostu procentu degradacji zanieczyszczeń, ponieważ przewaga formacji dziur elektronowych nad rekombinacją par

elektron-dziura sprzyja powstawaniu wolnych rodników. Z kolei przy niższych natężeniach konkurencja między rozdziałem par elektron-dziura a ich rekombinacją ogranicza liczbę reaktywnych form, co obniża efektywność procesu [75] [76].

2.5.4 Wpływ początkowego pH

Jednym z kluczowych czynników decydujących o przebiegu degradacji zanieczyszczeń w obecności fotokatalizatora jest pH roztworu reakcyjnego. Zależność szybkości reakcji od pH wynika z faktu, że odczyn determinuje stopień adsorpcji związku organicznego na powierzchni fotokatalizatora. W konsekwencji proces rozkładu zależy od stanu jonizacji reagentów oraz ładunku powierzchniowego zarówno fotokatalizatora, jak i samego zanieczyszczenia [77]. Właściwości elektrostatyczne powierzchni fotokatalizatora można scharakteryzować poprzez określenie pH punktu zerowego ładunku (pH_{Pzc}). Parametr ten odpowiada wartości pH, przy której ładunek netto powierzchni cząstek katalizatora jest równy zero. W zakresie pH niższym od pH_{Pzc} powierzchnia katalizatora wykazuje ładunek dodatni, natomiast przy pH wyższym - ładunek ujemny. Informacja ta ma istotne znaczenie dla interpretacji oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią fotokatalizatora a cząsteczkami zanieczyszczeń obecnymi w roztworze, co bezpośrednio wpływa na mechanizmy adsorpcji i efektywność procesów fotokatalitycznych [78] [79]. Rodniki hydroksylowe mogą powstawać w wyniku reakcji pomiędzy jonami OH^- a dodatnimi dziurami. Przy niskim pH głównym utleniaczem są dodatnie dziury, natomiast w środowisku obojętnym lub zasadowym dominują rodniki $HO\cdot$. W roztworze zasadowym ich powstawanie może być ułatwione, ponieważ większa liczba jonów OH^- na powierzchni fotokatalizatora ulega utlenieniu, co teoretycznie zwiększa wydajność procesu [80] [81]. Należy jednak pamiętać, że w warunkach zasadowych ujemny potencjał zeta wskazuje na przewagę ładunku ujemnego na powierzchni fotokatalizatora, co sprzyja odpychaniu anionów OH^- (oddziaływanie kulombowskie) i może ograniczać generowanie rodników hydroksylowych, obniżając efektywność reakcji fotokatalitycznej [26]. Zmiany pH wpływają więc nie tylko na wartość potencjału zeta, ale również na właściwości strukturalne degradowanych zanieczyszczeń, a efektywność procesu można opisać jako wynik oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią katalizatora a cząsteczkami reagenta.

2.5.5 Wpływ temperatury

Temperatura jest kolejnym czynnikiem, który znacząco oddziałuje na proces fotokatalitycznego rozkładu związków organicznych. Przy niewielkich wahanach temperatury jej wpływ na reakcję może być trudny do zauważenia. Jednakże, ekstremalne wartości - zarówno zbyt niskie, jak i zbyt wysokie - mogą wyraźnie zmieniać przebieg procesu degradacji [82]. Kluczowym elementem fotokatalizy jest tlen rozpuszczony w roztworze, który przechwytuje elektrony z pasma przewodnictwa, wspierając tym samym tworzenie się rodników hydroksylowych. Stężenie rozpuszczonego tlenu jest zależne od temperatury - wraz ze wzrostem temperatury jego ilość maleje, co może wpływać na tempo degradacji [83] [84].

Niższe temperatury sprzyjają adsorpcji zanieczyszczeń, ponieważ proces ten ma charakter egzotermiczny [85]. Jednocześnie jednak obniżona temperatura ułatwia adsorpcję końcowych produktów reakcji, a ich nadmierne gromadzenie na powierzchni katalizatora może hamować przebieg procesu. W przeciwieństwie do tego, w pobliżu temperatury wrzenia wody egzotermiczna adsorpcja reagentów staje się mniej korzystna, co również ogranicza efektywność reakcji [86]. Dodatkowo, wraz ze wzrostem temperatury intensyfikuje się proces parowania, co może prowadzić do ubytku części reagentów lub rozpuszczonego tlenu z roztworu, a tym samym zmieniać warunki reakcji i wpływać na jej wydajność.

2.6 Postęp fotokatalizy w rekultywacji środowiska

Badania nad fotokatalizą w ostatnich latach znacząco rozszerzyły się, wykraczając poza tradycyjne podejścia. Naukowcy intensywnie pracują nad tworzeniem zaawansowanych materiałów i innowacyjnych fotokatalizatorów, które mogą przewyższyć ograniczenia konwencjonalnych katalizatorów. Te nowe materiały często charakteryzują się ulepszoną strukturą, zwiększoną powierzchnią aktywną oraz zoptymalizowanymi właściwościami optycznymi i elektronowymi. Dąży się do opracowania fotokatalizatorów, które mogą efektywnie wykorzystywać szerszy zakres spektrum światła, w tym światło widzialne, co znacznie zwiększa ich potencjalne zastosowania [87]. Rozwój fotokatalizatorów stał się kluczowym czynnikiem napędzającym postęp w dziedzinie fotokatalizy jako całości. Innowacje w tej dziedzinie przyczyniają się do rozwoju nowych technologii w obszarach takich jak oczyszczanie wody i powietrza, produkcja wodoru jako czystego źródła energii, czy synteza związków organicznych. Ponadto, badania nad fotokatalizą coraz częściej łączą się z innymi

dziedzinami nauki, takimi jak nanotechnologia, inżynieria materiałowa czy chemia kwantowa, co prowadzi do powstania interdyscyplinarnych rozwiązań i otwiera nowe możliwości aplikacyjne [88]. Ta synergia między rozwojem fotokatalizatorów a postępem technologicznym stanowi fundament dla przyszłych innowacji w dziedzinie zrównoważonych technologii i ochrony środowiska.

Klasyfikacja katalizatorów na trzy generacje pozwala na systematyczne śledzenie postępu w dziedzinie fotokatalizy. Pierwsza generacja obejmuje czyste tlenki metali, które stanowią podstawę dla dalszych badań i rozwoju [89]. Druga generacja wprowadza materiały domieszkowane, co pozwala na modyfikację właściwości fotokatalitycznych poprzez dodanie innych pierwiastków lub związków do struktury podstawowej [90] [91]. Trzecia generacja, skupiająca się na kompozytach, reprezentuje najbardziej zaawansowane podejście, łącząc różne materiały w celu uzyskania synergistycznych efektów i poprawy wydajności fotokatalitycznej. Ta trójstopniowa klasyfikacja nie tylko odzwierciedla chronologiczny rozwój fotokatalizatorów, ale także ilustruje rosnącą złożoność i wyrafinowanie w projektowaniu materiałów [92] [93]. Każda kolejna generacja buduje na osiągnięciach poprzedniej, dążąc do przewyższenia ograniczeń i zwiększenia efektywności [94].

2.6.1 Fotokatalizatory pierwszej generacji

Fotokatalizatory pierwszej generacji (Fig. 3) obejmują szeroki zakres materiałów, w tym jednoelementowe tlenki, siarczki, azotki i fosforany. Ich struktura elektronowa charakteryzuje się obecnością pasma przewodnictwa (CB) i pasma walencyjnego (VB), co jest kluczowe dla ich funkcji fotokatalitycznej. Mechanizm działania tych materiałów opiera się na absorpcji światła, zarówno w zakresie ultrafioletowym, jak i widzialnym, co prowadzi do wzbudzenia elektronów i ich przejścia z VB do CB. Ten proces generuje pary elektron-dziura, które są podstawą aktywności fotokatalitycznej [90]. Powstałe w wyniku wzbudzenia dziury elektronowe odgrywają istotną rolę w procesie fotokatalitycznym, szczególnie w kontekście degradacji barwników. Dziury te posiadają silne właściwości utleniające, co umożliwia im bezpośrednie utlenianie cząsteczek barwnika. Proces ten jest szczególnie efektywny w rozkładzie zanieczyszczeń organicznych, czyniąc fotokatalizatory pierwszej generacji cennymi narzędziami w oczyszczaniu wody i powietrza. Jednocześnie, elektrony wzbudzone do pasma przewodnictwa mogą uczestniczyć w reakcjach redukcji, co dodatkowo zwiększa

wszechstronność tych materiałów w zastosowaniach środowiskowych i energetycznych [95].

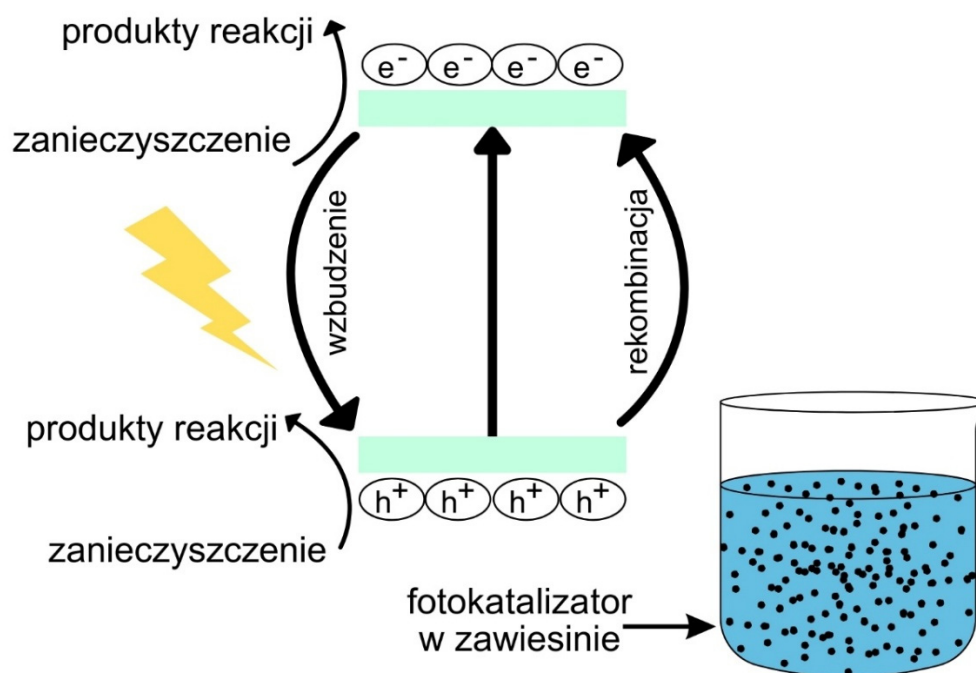


Figura 3. Fotokatalizatory pierwszej generacji.

Dwutlenek tytanu (TiO_2) jest jednym z najważniejszych i najszerzej badanych fotokatalizatorów, który znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i technologii. Początkowo badania nad TiO_2 koncentrowały się na jego potencjale w reakcjach rozszczepiania wody, co otworzyło drogę do dalszych zastosowań w produkcji wodoru, ogniwach słonecznych oraz procesach fotoutleniania i usuwania zanieczyszczeń. Szczególnie istotne okazało się wykorzystanie TiO_2 w oczyszczaniu wody i powietrza poprzez rozkład barwników i innych zanieczyszczeń organicznych w fazach ciekłych i gazowych [96] [97]. Mimo że TiO_2 wykazuje aktywność fotokatalityczną tylko pod wpływem promieniowania UV o długości fali 250-350 nm, co wynika z jego szerokiej przerwy energetycznej wynoszącej około 3,2 eV, pozostaje on jednym z najczęściej stosowanych fotokatalizatorów [98]. Jego popularność wynika z kombinacji korzystnych właściwości, takich jak brak toksyczności, wysoka stabilność chemiczna oraz łatwa dostępność. Te cechy sprawiają, że TiO_2 jest atrakcyjnym materiałem dla badaczy i przemysłu, mimo ograniczeń związanych z zakresem aktywacji świetlnej. Trwają

intensywne badania nad modyfikacją TiO_2 w celu rozszerzenia jego aktywności na zakres światła widzialnego, co mogłoby znacznie zwiększyć efektywność i zakres zastosowań tego materiału w technologiach fotokatalitycznych [99].

TiO_2 wykazuje szerokie zastosowanie w degradacji różnorodnych barwników, obejmujących zarówno anionowe, kationowe, jak i te o zróżnicowanych typach chromoforów. Szczególną uwagę zwraca się na podstawowe barwniki kationowe, które zawierają grupy funkcyjne $-\text{NH}^{3+}$ lub NR^{2+} , takie jak basic violet 2, crystal violet czy Rhodamina B. Te barwniki są często wykorzystywane do barwienia podłoży o ujemnym ładunku końcowym [100]. Wśród innych powszechnie znanych barwników kationowych, które ulegają degradacji przy użyciu TiO_2 , wymienia się malachitową zieleń, błękit metylenowy, basic violet oraz methyl red [101].

Proces degradacji barwników przy użyciu TiO_2 opiera się na mechanizmie fotokatalitycznym. Barwniki podstawowe, charakteryzujące się dużą masą cząsteczkową, są szczególnie podatne na atak rodników $\cdot\text{OH}$ i $\cdot\text{O}_2^-$, które są generowane przez TiO_2 . Kluczowym etapem tego procesu jest zbliżenie cząsteczek barwnika do powierzchni fotokatalizatora. W tym momencie związki barwnika ulegają rozkładowi pod wpływem wysoko reaktywnych form tlenu (ROS), które są obecne na powierzchni TiO_2 [102]. Ta metoda degradacji barwników jest nie tylko skuteczna, ale także przyjazna dla środowiska, co czyni ją atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych metod oczyszczania wód i ścieków z zanieczyszczeń barwnych. Tlenek tytanu (IV) (TiO_2) występuje w dwóch reaktywnych formach krystalicznych, - anataz i rutil. Anataz, charakteryzujący się szerszą przerwą energetyczną (3,2 eV) w porównaniu do rutilu (3,0 eV), jest szczególnie ceniony w procesach fotokatalitycznych. Jego przewaga wynika z kilku kluczowych cech: lepszej zdolności adsorpcyjnej względem barwników, co zwiększa efektywność procesów degradacji zanieczyszczeń organicznych, oraz struktury krystalicznej sprzyjającej redukcji rekombinacji nośników ładunku. Te właściwości przekładają się na wyższą aktywność fotokatalityczną anatazu [98].

Oprócz TiO_2 , inne jednoskładnikowe fotokatalizatory, takie jak ZnO , ZrO_2 , ZnS , SnO_2 i NiO , były przedmiotem badań w kontekście oczyszczania ścieków [103] [104] [105]. Szczególną uwagę zwrócono na ZnO ze względu na jego stabilność chemiczną, niski koszt produkcji oraz szersze spektrum absorpcji światła w porównaniu do TiO_2 . Badania nad ZnO koncentrowały się na wpływie defektów strukturalnych na jego zdolność do degradacji barwników anionowych. Eksperymenty przeprowadzone z wykorzystaniem światła UV o długości fali 365 nm wykazały, że ZnO skutecznie

rozkłada barwniki takie jak methyl orange, acid orange i acid red [106]. Interesującym odkryciem było to, że katalizatory ZnO z większą liczbą defektów strukturalnych wykazywały lepszą adsorpcję barwników, ale jednocześnie niższą aktywność fotokatalityczną. Sugeruje to, że istnieje optymalna ilość defektów, która może zwiększyć efektywność procesu fotokatalitycznego. Badania te podkreślają znaczenie zrozumienia relacji między strukturą krystaliczną fotokatalizatora a jego wydajnością w procesach oczyszczania ścieków [107].

Fotokatalizatory pierwszej generacji, takie jak TiO₂, ZnO i ZrO₂, charakteryzują się szeroką przerwą energetyczną, co stanowi istotne ograniczenie w ich zastosowaniu. Szerokość przerwy energetycznej, wynosząca od 3 do 5 eV, wymaga użycia promieniowania UV do wzbudzenia elektronów, co znacznie ogranicza ich efektywność w warunkach naturalnego oświetlenia. Ponadto, prosta struktura pasmowa tych materiałów, składająca się z pojedynczego pasma przewodnictwa i pojedynczego pasma walencyjnego, zwiększa prawdopodobieństwo rekombinacji nośników ładunku. Proces ten skutkuje zmniejszeniem ilości generowanych reaktywnych form tlenu (ROS), które są kluczowe dla degradacji barwników, co w konsekwencji obniża ogólną wydajność systemu fotokatalitycznego [108].

2.6.2 Fotokatalizatory drugiej generacji

W odpowiedzi na ograniczenia fotokatalizatorów pierwszej generacji rozwinięto technikę domieszkowania, która dała początek fotokatalizatorom drugiej generacji. Domieszkowanie polega na wprowadzaniu dodatkowych pierwiastków lub związków do struktury podstawowego fotokatalizatora, co prowadzi do modyfikacji jego właściwości elektronowych. Celem tej modyfikacji jest zwężenie przerwy energetycznej, co umożliwia aktywację fotokatalizatora światłem widzialnym, oraz wprowadzenie dodatkowych poziomów energetycznych, które mogą działać jako pułapki dla nośników ładunku, zmniejszając prawdopodobieństwo ich rekombinacji. Dzięki temu materiały drugiej generacji wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną w szerszym zakresie spektralnym światła, co przekłada się na ich większą efektywność w degradacji barwników. Materiały heterozłączowe (HTJ) stanowią znaczący postęp w dziedzinie fotokatalizy (Fig. 4), oferując ulepszone właściwości w porównaniu do materiałów pierwszej generacji. Ich kluczową zaletą jest zdolność do efektywnego hamowania rekombinacji nośników ładunku, co przekłada się na zwiększoną wydajność fotokatalityczną [109]. W tych wieloskładnikowych systemach, elektrony są ograniczone

do pasma przewodnictwa jednego półprzewodnika, podczas gdy dziury pozostają w paśmie walencyjnym drugiego. Ta przestrzenna separacja nośników ładunku skutecznie ogranicza ich rekombinację, co prowadzi do powstania aktywnych miejsc, gdzie zachodzi degradacja cząsteczek barwników [110].

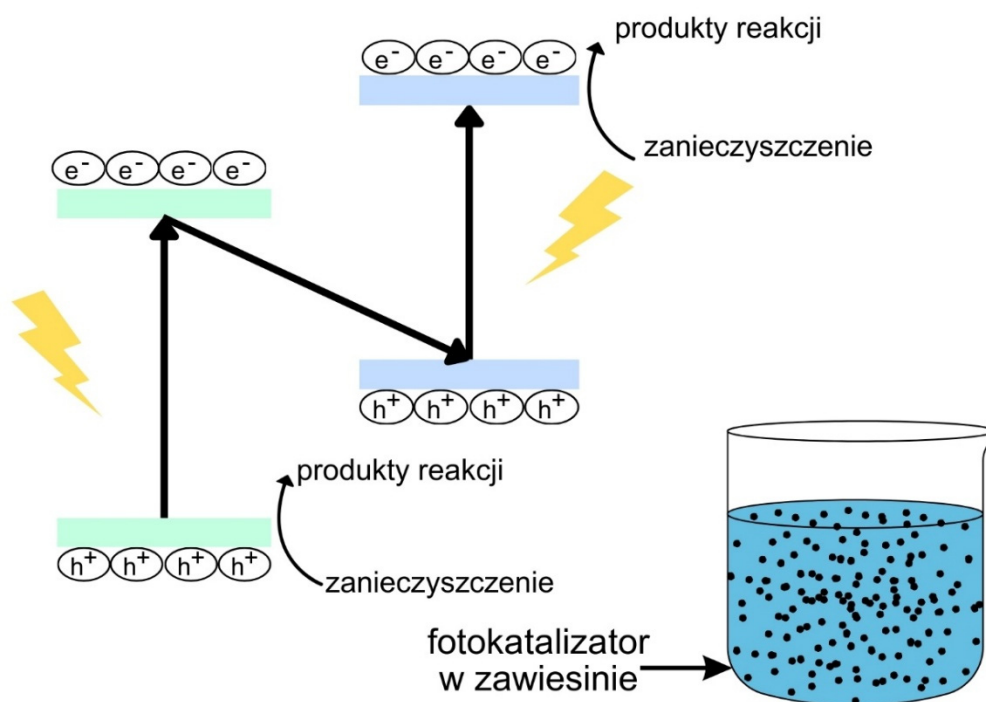


Figura 4. Fotokatalizatory drugiej generacji.

Zastosowanie materiałów heterozłączowych otwiera nowe możliwości w obszarze oczyszczania wody i powietrza, a także w produkcji wodoru jako czystego źródła energii. Dzięki zwiększonej wydajności fotokatalitycznej, materiały te mogą skuteczniej rozkładać zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, co czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań w technologiach środowiskowych. Ponadto, zdolność do efektywnego wykorzystania energii świetlnej sprawia, że materiały heterozłączowe są przedmiotem intensywnych badań w kontekście konwersji energii słonecznej i fotowoltaiki.

Fotokatalityczne materiały drugiej generacji stanowią znaczący postęp w dziedzinie fotokatalizy, oferując szereg korzyści w porównaniu z ich poprzednikami. Ich kluczową cechą jest zdolność do absorpcji światła w zakresie widzialnym, co znacznie rozszerza możliwości ich zastosowania w warunkach naturalnego oświetlenia. Niższa energia przerwy energetycznej tych materiałów pozwala

na efektywniejsze wykorzystanie energii słonecznej, co przekłada się na wyższą wydajność procesów fotokatalitycznych. Ta cecha czyni je szczególnie atrakcyjnymi w kontekście zastosowań środowiskowych i energetycznych, takich jak oczyszczanie wody, rozkład zanieczyszczeń atmosferycznych czy produkcja wodoru [111]. Fotokatalizatorami drugiej generacji są modyfikowane tlenki metali, złożone struktury perowskitowe, czy zaawansowane kompozyty. Każdy z tych materiałów charakteryzuje się unikalnymi cechami, takimi jak zwiększona stabilność, wyższa aktywność katalityczna czy selektywność w określonych reakcjach. Grafitowy azotek węgla ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) wyróżnia się wśród fotokatalizatorów drugiej generacji ze względu na swoje unikalne właściwości i potencjał aplikacyjny. Jego niska energia przerwy energetycznej, wynosząca 2,65 eV, sprawia, że jest on aktywny w zakresie światła widzialnego, co jest kluczowe dla efektywnego wykorzystania energii słonecznej. Ta cecha, w połączeniu z niskim kosztem produkcji i prostotą syntezy, czyni $g\text{-C}_3\text{N}_4$ atrakcyjnym materiałem dla różnorodnych zastosowań fotokatalitycznych [111]. Warto podkreślić, że $g\text{-C}_3\text{N}_4$ spełnia teoretyczne wymagania dla fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym, których energia przerwy energetycznej powinna być mniejsza niż 2,8 eV. Ta właściwość otwiera szerokie możliwości zastosowań w procesach fotokatalitycznych, takich jak rozkład zanieczyszczeń organicznych, produkcja wodoru czy redukcja CO_2 . Ponadto, struktura grafitowa $g\text{-C}_3\text{N}_4$ zapewnia stabilność chemiczną i termiczną, co dodatkowo zwiększa jego atrakcyjność jako materiału fotokatalitycznego [111].

Wyniki wskazują również na potencjał kompozytu $\text{Ag}_3\text{VO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ w efektywnym oczyszczaniu ścieków zawierających różnorodne barwniki. Zdolność do działania pod wpływem światła widzialnego jest szczególnie korzystna, gdyż eliminuje potrzebę stosowania specjalistycznych źródeł światła UV, co może przyczynić się do obniżenia kosztów i zwiększenia bezpieczeństwa procesu oczyszczania [112]. Różnice w tempie degradacji poszczególnych barwników sugerują, że skuteczność kompozytu może zależeć od struktury chemicznej degradowanego związku. Wysoką wydajność fotokatalizatora $\text{Ag}_3\text{VO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ można przypisać nie tylko optymalnemu położeniu krawędzi pasm energetycznych, ale także synergistycznemu działaniu obu składników. Potencjał pasma przewodnictwa (CB) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ wynoszący -0,73 eV umożliwia efektywne generowanie rodników nadtlenkowych $(\cdot\text{O}_2^-)_2$ które są kluczowe w procesach fotokatalitycznych. Jednocześnie, pasmo walencyjne (VB) Ag_3VO_4 o potencjale 2,24 eV sprzyja tworzeniu rodników hydroksylowych $(\cdot\text{OH})$. Ta kombinacja prowadzi do powstawania różnorodnych reaktywnych form tlenu (ROS), które znacząco

zwiększają aktywność fotokatalityczną materiału [113]. Dodatkowo, struktura kompozytu $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ prawdopodobnie przyczynia się do efektywnego rozdziału i transportu ładunków, co dalej zwiększa wydajność fotokatalizatora. Obecność $\text{g-C}_3\text{N}_4$ może poprawiać absorpcję światła widzialnego, podczas gdy Ag_3VO_4 może działać jako efektywny akceptor elektronów, zmniejszając rekombinację par elektron-dziura. Ta synergia między składnikami nie tylko prowadzi do zwiększonej produkcji ROS, ale także może przedłużać żywotność nośników ładunku, co przekłada się na wyższą ogólną wydajność fotokatalityczną [114].

2.6.3 Fotokatalizatory trzeciej generacji

Problemy związane z separacją fotokatalizatorów drugiej generacji w układach zawieszonych mają znaczący wpływ na efektywność i koszty procesu oczyszczania ścieków [115] [116]. Konieczność stosowania dodatkowego sprzętu i energii do oddzielenia katalizatora od oczyszczonej wody nie tylko zwiększa ogólne koszty operacyjne, ale także komplikuje cały proces. Ponadto, nawet przy zastosowaniu zaawansowanych technik separacji, całkowite usunięcie katalizatora okazuje się trudne, co prowadzi do jego stopniowego wymywania do oczyszczonej wody [117]. To z kolei może mieć negatywny wpływ na jakość końcowego produktu oraz środowisko.

Kolejnym istotnym problemem jest utrata aktywności fotokatalitycznej kompozytów przy ich ponownym użyciu, co jest bezpośrednio związane z procesami separacji. Metody takie jak filtracja membranowa, które wymagają wysokiego ciśnienia lub temperatury, mogą powodować dezintegrację struktury fotokatalizatora, znacząco obniżając jego skuteczność w kolejnych cyklach oczyszczania. W przypadku metalicznych fotokatalizatorów dodatkowym wyzwaniem jest ich tendencja do wiązania się z organicznymi grupami funkcyjnymi membran, co nie tylko utrudnia proces separacji, ale również może prowadzić do dalszego wymywania katalizatora [118] [119].

Te czynniki łącznie stanowią poważne ograniczenie dla szerokiego zastosowania fotokatalizatorów drugiej generacji w praktycznych rozwiązaniach oczyszczania ścieków na skalę przemysłową.

Unieruchamianie fotokatalizatorów na różnych podłożach lub nośnikach stało się kluczowym obszarem badań w ostatnich latach, co doprowadziło do rozwoju fotokatalizatorów trzeciej generacji (Fig. 5). Te zaawansowane materiały oferują skuteczne rozwiązanie problemu separacji po procesie, który stanowił istotne wyzwanie w poprzednich generacjach. Fotokatalizatory trzeciej generacji wykorzystują szeroką

gamę materiałów, w tym półprzewodniki, metaliczne nanokryształy, tlenki metali, azotki węgla/boru oraz różnorodne kompozyty, które są osadzone na specjalnie dobranych podłożach. Dzięki unieruchomieniu na odpowiednich nośnikach, fotokatalizatory te wykazują zwiększoną stabilność, łatwość odzysku po reakcji oraz potencjalnie wyższą aktywność katalityczną [120].

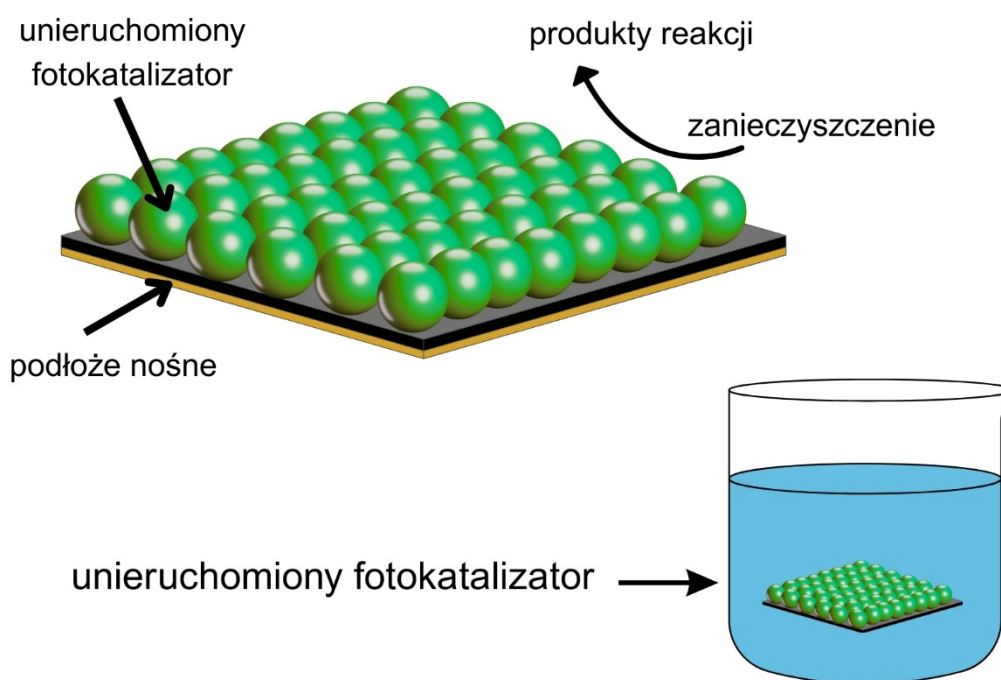


Figura 5. Fotokatalizatory trzeciej generacji.

W przypadku unieruchamiania fotokatalizatorów pierwszej i drugiej generacji na różnych podłożach, stosowane są dwa główne podejścia: z użyciem spoiwa (ang. *binder-through*) oraz bez użycia spoiwa (ang. *binder-less*). Metoda z użyciem spoiwa polega na wykorzystaniu organicznych lub nieorganicznych substancji wiążących do tworzenia powłok na powierzchni katalizatora [121]. Zaletą tego podejścia jest możliwość osadzania szerokiej gamy materiałów na różnorodnych podłożach, co zwiększa elastyczność i zakres zastosowań. Jednakże, obecność spoiwa ma również negatywny wpływ na efektywność fotokatalizatora, ponieważ zmniejsza jego powierzchnię właściwą oraz redukuje liczbę aktywnych miejsc odpowiedzialnych za foto-utlenianie zanieczyszczeń.

Interesujące rozwiązanie stanowi podejście zastosowane do osadzenia kompozytu TiO_2/Ag na podłożu FTO (ang. *fluorine-doped tin oxide*). Wykorzystanie koloidalnego

spoiwa krzemionkowego w połączeniu z techniką *spin-coating* umożliwiło wytworzenie cienkiej warstwy fotokatalitycznej na szkłe FTO. Metoda ta pozwala na kontrolowane nanoszenie materiału aktywnego na podłoże, co jest kluczowe dla uzyskania jednorodnej i stabilnej powłoki [122]. Ocena aktywności fotokatalitycznej poprzez degradację błękitu metylenowego pod wpływem promieniowania UV jest powszechnie stosowaną metodą testową, pozwalającą na porównanie wydajności różnych materiałów fotokatalitycznych [123].

Wyniki badań wskazują na znaczącą różnicę w wydajności fotokatalitycznej kompozytu TiO_2/Ag w formie zawiesiny i powłoki. Podczas gdy materiał wykazywał dobrą aktywność w zawiesinie, jego efektywność w formie powłoki była znacznie niższa, wymagając 3 godzin na degradację 90% zanieczyszczenia [122]. Ta obserwacja podkreśla istotny wpływ formy materiału na jego właściwości fotokatalityczne. Różnica w wydajności może wynikać z ograniczonej dostępności aktywnych miejsc katalitycznych w powłoce w porównaniu z zawiesiną, a także z potencjalnych zmian w strukturze i właściwościach kompozytu podczas procesu osadzania. Badanie to wskazuje na potrzebę dalszej optymalizacji metod osadzania i składu kompozytów w celu poprawy ich wydajności w formie powłok.

Spojwa organiczne, mimo wykazywania wyższej średniej wytrzymałości wiązania w porównaniu do spoiw nieorganicznych, posiadają pewne ograniczenia w zastosowaniach fotokatalitycznych. Ich główną wadą jest hydrofobowość, która utrudnia interakcje na granicy faz ciało stałe-ciecz, co jest kluczowe w procesach oczyszczania ścieków. Przykładowo, spoiwo epoksydowe, choć siedmiokrotnie wytrzymalsze od spoiw krzemianowych sodu i potasu, okazało się nieodpowiednie do oczyszczania ścieków barwnikowych ze względu na swój hydrofobowy charakter [124]. Dodatkowo, spoiwa organiczne są podatne na fotoutlenianie, co negatywnie wpływa na ich długoterminową stabilność i efektywność w zastosowaniach fotokatalitycznych. Pomimo tych ograniczeń, prowadzone są badania nad wykorzystaniem spoiw organicznych w unieruchamianiu fotokatalizatorów. Przykładem jest zastosowanie metylocelulozy jako spoiwa organicznego do osadzania kompozytu TiO_2/Ag na szkłe [125]. Uzyskana powłoka fotokatalityczna wykazała wysoką skuteczność, degradując ponad 90% pomarańczy metylowej w ciągu 150 minut. Jednakże, brak przeprowadzenia testów ponownego użycia uniemożliwia pełną ocenę trwałości i stabilności tej powłoki w dłuższym okresie. Konieczne są dalsze badania nad spoiwami organicznymi, które łączyłyby wysoką wytrzymałość wiązania z odpowiednią

hydrofilowością i odpornością na fotoutlenianie, co pozwoliłoby na ich szersze zastosowanie w technologiach fotokatalitycznych.

Metody bezspoiwowe w wytwarzaniu powłok fotokatalitycznych oferują znaczące korzyści w porównaniu z tradycyjnymi technikami wykorzystującymi spoiwa. Eliminują one problemy związane ze zmniejszoną powierzchnią właściwą, zajęтыми miejscami reaktywnymi i spadkiem hydrofilowości, które często występują przy użyciu spoiw. Techniki takie jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej, piroliza natryskowa, osadzanie elektroforetyczne czy bezpośrednia hydroliza nie tylko redukują ilość potrzebnych odczynników chemicznych i rozpuszczalników, ale także prowadzą do powstania powłok o lepszych właściwościach fotokatalitycznych [126] [127].

Powłoki wytworzone metodami bezspoiwowymi charakteryzują się większą powierzchnią właściwą i zwiększoną liczbą miejsc reaktywnych. Te cechy przekładają się bezpośrednio na wyższą efektywność fotokatalityczną, co jest kluczowe w zastosowaniach takich jak oczyszczanie powietrza, samoczyszczące powierzchnie czy rozkład zanieczyszczeń organicznych. Ponadto, metody te często pozwalają na lepszą kontrolę nad strukturą i morfologią powłok, co może prowadzić do optymalizacji ich właściwości pod kątem konkretnych zastosowań. Eliminacja spoiwa może również zwiększyć trwałość i stabilność powłok w długoterminowym użytkowaniu.

Metoda bezspoiwowa zastosowana do osadzenia kompozytu BiOCl/TiO₂ na szkle FTO okazała się wysoce skuteczna w degradacji barwnika rodaminy B pod wpływem światła widzialnego [128]. Proces ten charakteryzował się imponującą wydajnością, prowadząc do usunięcia aż 99% barwnika w stosunkowo krótkim czasie trzech godzin. Kluczowym mechanizmem działania była adsorpcja cząsteczek barwnika na powierzchni powłoki, po której następowała ich degradacja. Ta metoda wykazuje znaczącą przewagę nad technikami wykorzystującymi spoiwo, szczególnie w kontekście efektywności degradacji zanieczyszczeń.

Zastosowanie metody bezspoiwowej w tworzeniu powłok fotokatalitycznych otwiera nowe możliwości w dziedzinie oczyszczania wody i powietrza. Wysoka skuteczność tej techniki w usuwaniu trudnych do eliminacji barwników, takich jak rodamina B, sugeruje potencjał do szerszego zastosowania w przemyśle i ochronie środowiska. Ponadto, zdolność powłoki do efektywnego działania pod wpływem światła widzialnego ($\lambda > 420$ nm) wskazuje na możliwość wykorzystania naturalnego światła słonecznego w procesach fotokatalitycznych, co może przyczynić się do rozwoju bardziej zrównoważonych i energooszczędnych technologii oczyszczania [128] [129].

Ograniczenia te stwarzają jednocześnie możliwości dla badaczy, aby opracować lepsze metody bezspoiwowe, które w praktyce przewyższą te problemy. Osadzanie wieloskładnikowych fotokatalizatorów heterozłączowych na podłożach stanowi znaczące wyzwanie w dziedzinie inżynierii materiałowej i katalizy. Złożoność tego procesu wynika z konieczności przeprowadzenia wieloetapowej syntezy, co znacząco wydłuża czas produkcji i zwiększa jej koszty [130]. Metody takie jak osadzanie z fazy gazowej czy elektroforetyczne, choć skuteczne w nanoszeniu pojedynczych fotokatalizatorów, wymagają powtórzenia cyklu dla każdego składnika heterozłącza [131]. To nie tylko wydłuża proces, ale także może prowadzić do nierównomierności w strukturze końcowego produktu.

Osadzanie hydrotermalne, będące alternatywną metodą, również nie jest pozbawione wad. Wymaga ono skomplikowanych procesów chemicznych i wieloetapowego montażu heterozłącza na podłożu, co może wpływać na jakość i powtarzalność otrzymywanych struktur [132]. Te ograniczenia stwarzają jednak pole do innowacji dla naukowców i inżynierów. Istnieje pilna potrzeba opracowania nowych, bezspoiwowych metod osadzania, które pozwoliłyby na jednoczesne nanoszenie wszystkich składników heterozłącza w jednym cyklu. Takie rozwiązanie mogłoby znacząco uprościć proces produkcji, obniżyć jego koszty oraz poprawić jakość i wydajność otrzymywanych fotokatalizatorów heterozłączowych.

2.7 Czwartorzędowe chalkogenki Cu_2XSnS_4 ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Mn}$) jako fotokatalizatory

Chalkogenki metali stanowią niezwykle ważną grupę materiałów nieorganicznych, których znaczenie w różnych dziedzinach technologii i biomedycyny stale rośnie. Ich wszechstronność wynika z unikalnych właściwości fizykochemicznych, które pozwalają na zastosowanie w szerokiej gamie urządzeń i procesów. W optoelektronice wykorzystuje się je do produkcji diod elektroluminescencyjnych i ogniw słonecznych [133], podczas gdy w termoelektryce służą do wytwarzania wydajnych generatorów i chłodziw [134]. Ponadto, chalkogenki metali odgrywają kluczową rolę w rozwoju technologii magazynowania energii, co ma ogromne znaczenie w kontekście globalnych wyzwań energetycznych [135].

Różnorodność strukturalna chalkogenków metali, obejmująca związki binarne [136] (ME , ME_2 , M_2E_3 , gdzie $\text{M} = \text{metal}$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), ternarne [137] (np. CuInSe_2 , CuInTe_2) i czwartorzędowe [138] (np. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), otwiera szerokie możliwości

dostosowywania ich właściwości do konkretnych zastosowań (Fig. 6). Szczególnie interesujące są ich właściwości półprzewodnikowe, które można modyfikować poprzez manipulację składem chemicznym lub rozmiarem cząstek. Ta elastyczność w projektowaniu materiałów na poziomie molekularnym pozwala na tworzenie zaawansowanych katalizatorów [139], ekranowaniu zakłóceń elektromagnetycznych EMI (ang. *electromagnetic interference shielding*) [140] oraz czułych platform sensorycznych [141]. Badania nad chalcogenkami metali nieustannie otwierają nowe perspektywy w nauce o materiałach, obiecując dalsze innowacje w dziedzinach takich jak elektronika, energia odnawialna i medycyna. Odkrycie Brusa [142] w połowie lat 80. XX wieku dotyczące zależnych od rozmiaru właściwości optycznych i elektronowych nanometrycznego siarczku kadmu (CdS) stanowiło przełom w badaniach nad nanomateriałami. Wykazał on, że w skali nanometrowej CdS zachowuje się inaczej niż jego odpowiednik w skali makro, co przypisano efektom kwantowego ograniczenia. To odkrycie otworzyło nowe możliwości w dziedzinie nanotechnologii, szczególnie w kontekście chalcogenków metali.

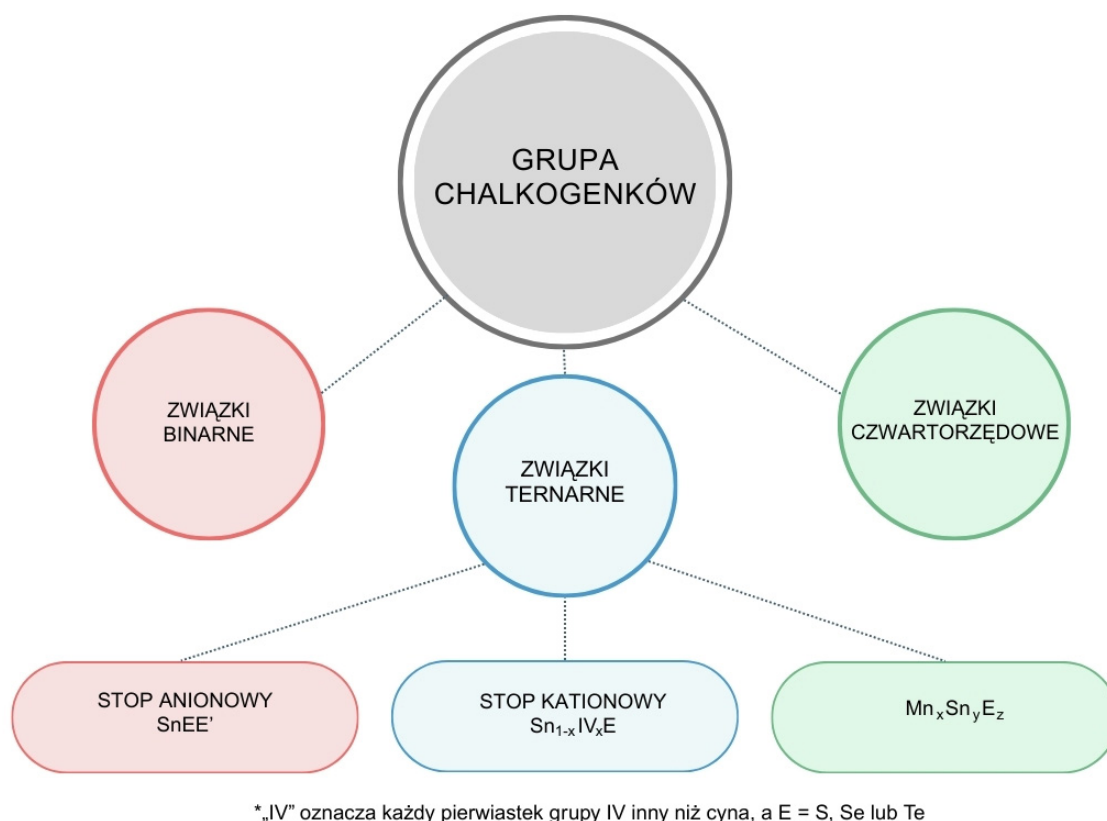


Figura 6. Podział związków chalcogenkowych.

Wpływ tych badań był znaczący i daleko idący. Zapoczątkowały one intensywne prace nad syntezą i charakteryzacją nanomateriałów chalcogenkowych, prowadząc do rozwoju nowych metod wytwarzania i analizy nanostruktur. Odkrycie to miało również istotne implikacje dla zastosowań praktycznych, umożliwiając projektowanie materiałów o precyzyjnie dostrojonych właściwościach optycznych i elektronowych poprzez kontrolę ich rozmiaru w skali nano. W rezultacie, badania nad chalcogenkami metali w nanoskali zyskały ogromne znaczenie w takich dziedzinach jak optoelektronika, fotowoltaika czy medycyna [143].

Odkrycie grafenu przez Geima i Novoselova [144] [145] otworzyło nowe perspektywy w badaniach nad materiałami dwuwymiarowymi, w tym dichalcogenkami metali przejściowych (TMD). TMD (ang. *transition metal dichalcogenides*), podobnie jak grafit, charakteryzują się strukturą warstwową, gdzie każda warstwa składa się z trzech atomów (E-M-E) połączonych kowalencyjnie [146]. Warstwy te są związane słabymi oddziaływaniami van der Waalsa, co umożliwia ich łatwą eksfoliację do pojedynczych warstw [147]. Ta unikalna struktura nadaje TMDs szereg interesujących właściwości elektronowych, od izolujących po nadprzewodzące, które mogą znacząco różnić się od właściwości materiałów objętościowych. Potencjał aplikacyjny ultracienkich warstw TMDs jest ogromny, co czyni je obiektem intensywnych badań w dziedzinie nanotechnologii i inżynierii materiałowej. Ich wyjątkowe właściwości elektroniczne, optyczne i mechaniczne otwierają możliwości zastosowań w elektronice, optoelektronice, sensoryce i wielu innych dziedzinach [148]. Co więcej, odkrycie, że niektóre chalcogenki głównych grup również posiadają strukturę warstwową i mogą być eksfoliowane, poszerza spektrum materiałów dwuwymiarowych o potencjalnie rewolucyjnych zastosowaniach [149]. Ta różnorodność materiałów i ich właściwości stwarza nowe możliwości dla projektowania i tworzenia zaawansowanych urządzeń i technologii opartych na materiałach dwuwymiarowych.

Binarne warstwowe chalcogenki głównych grup o wzorach stechiometrycznych ME, ME₂ i M₂E₃ charakteryzują się unikatową strukturą warstwową, gdzie kowalencyjnie połączone jednostki 2D tworzą stosy o różnych konfiguracjach. W przypadku ME występują warstwy E-M-M-E, dla ME₂ mamy układ E-M-E, a M₂E₃ tworzy strukturę E-M-E-M-E [150]. Ta warstwowa budowa ma kluczowe znaczenie dla właściwości materiałów, w szczególności dla ich łatwości eksfoliacji. Przykładowo, energia wiązań warstw SnS i SnSe została obliczona odpowiednio na 30 i 10 meVÅ⁻², co czyni je podatnymi na eksfoliację. Interesującą cechą tych materiałów jest możliwość

dostrajania przerwy energetycznej poprzez zmianę liczby warstw, co pozwala na modyfikację w zakresie 0,6 eV dla SnS i 0,4 eV dla SnSe. Struktura i właściwości chalcogenków metali głównych grup oraz tych z tryady cynkowej (o konfiguracji d^{10}) są przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich potencjalne zastosowania w elektronice i energetyce. Materiały te wykazują polimorfizm, co oznacza, że mogą istnieć w różnych strukturach krystalicznych o odmiennych symetriach, w zależności od środowiska koordynacyjnego metalu i sposobu ułożenia warstw [151]. Ta różnorodność strukturalna przekłada się na regulowane właściwości elektronowe, zachowanie półprzewodnikowe oraz wysoką wydajność termoelektryczną. Cechy te czynią chalcogenki atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań w zaawansowanych technologiach, gdzie kontrola nad właściwościami materiałów na poziomie atomowym jest kluczowa dla optymalizacji wydajności urządzeń elektronicznych i systemów konwersji energii.

Półprzewodniki chalcogenidowe odgrywają kluczową rolę w wielu nowoczesnych urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych. Materiały takie jak CdTe [152] i CIGS (Cu(In,Ga)Se₂ - ang. *Copper Indium Gallium and Selenit*) [153] znalazły zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych, zwiększając ich wydajność [154]. HgCdTe (MCT - ang. *Mercury Cadmium Telluride*) jest powszechnie stosowany w detektorach podczerwieni, umożliwiając zaawansowane systemy obrazowania termicznego [155]. In₂S₃ pełni istotną funkcję jako materiał pasywny i buforowy w różnych urządzeniach elektronicznych [156], podczas gdy PbTe [157] i Bi₂Te₃ [154] są wykorzystywane w urządzeniach termoelektrycznych, przyczyniając się do rozwoju efektywnych metod konwersji energii.

Mimo niewątpliwych zalet tych materiałów, ich powszechne zastosowanie napotyka na istotne przeszkody. Wiele z nich zawiera pierwiastki, które są rzadko występujące w skorupie ziemskiej, takie jak ind czy tellur, co może prowadzić do ograniczeń w dostępności i wzroście kosztów produkcji [158]. Ponadto, obecność toksycznych pierwiastków, takich jak kadm, rtęć czy ołów, budzi obawy dotyczące bezpieczeństwa i wpływu na środowisko [159]. Te czynniki skłaniają naukowców i inżynierów do intensywnych poszukiwań alternatywnych materiałów, które mogłyby oferować podobne właściwości elektryczne i optyczne, jednocześnie będąc bardziej dostępnymi i przyjaznymi dla środowiska.

Cyna, wykazuje wyjątkową wszechstronność w tworzeniu chalcogenków o różnorodnej strukturze i składzie. Jej zdolność do formowania związków binarnych,

ternarnych i czwartorzędowych z chalkogenami (takimi jak siarka, selen czy tellur) otwiera szerokie spektrum możliwości w projektowaniu materiałów o pożądanych właściwościach [160]. Ta elastyczność chemiczna cyny przewyższa ograniczenia innych pierwiastków, czyniąc ją najlepszym kandydatem wśród chalkogenków grup głównych do zastosowań w różnych dziedzinach technologii i nauki. Oprócz wszechstronności chemicznej, cyna posiada dodatkowe zalety, które czynią ją atrakcyjnym wyborem w badaniach i zastosowaniach przemysłowych. Jej relatywnie niska cena w porównaniu do innych metali używanych w zaawansowanych materiałach oraz nietoksyczność są istotnymi czynnikami z punktu widzenia ekonomii i bezpieczeństwa [161]. Te cechy sprawiają, że chalkogenki cyny są nie tylko interesujące z naukowego punktu widzenia, ale także praktyczne w zastosowaniach na większą skalę.

2.7.1 Struktury krystaliczne chalkogenków

Chalkogenki tworzą rozległą grupę związków o zróżnicowanej strukturze i właściwościach. Klasyfikacja tych związków opiera się na liczbie pierwiastków wchodzących w ich skład, co pozwala wyróżnić układy binarne, ternarne i czwartorzędowe [162] [163]. Ta różnorodność strukturalna przekłada się na szerokie spektrum właściwości półprzewodnikowych, charakteryzujących się obecnością bezpośredniej lub pośredniej przerwy energetycznej [164]. Kluczowym aspektem inżynierii materiałowej w tej dziedzinie jest możliwość precyzyjnego dostrajania właściwości elektronowych poprzez substytucję pierwiastków.

Modyfikacja składu chalkogenków umożliwia kontrolowane kształtowanie ich struktury pasmowej i przerwy energetycznej. Stosowane są dwie główne strategie substytucji: pionowa, polegająca na zamianie pierwiastka na inny z tej samej grupy układu okresowego, oraz krzyżowa, wykorzystująca pierwiastki z różnych grup. Te metody znajdują szerokie zastosowanie w projektowaniu zaawansowanych materiałów ternarnych i czwartorzędowych, otwierając nowe możliwości w dziedzinie optoelektroniki i fotowoltaiki [163] [165]. Precyzyjne sterowanie składem i strukturą tych związków pozwala na tworzenie materiałów o pożądanych właściwościach, dostosowanych do konkretnych zastosowań technologicznych.

2.7.2 Czwartorzędowe chalkogenki

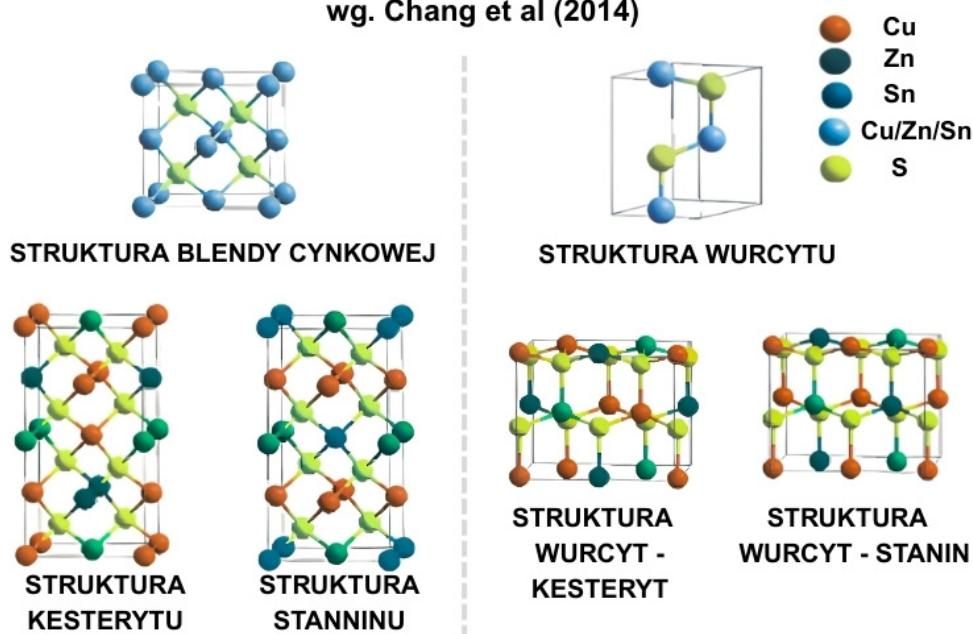
Czwartorzędowe związki Cu_2MSnE_4 ($M = \text{Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni}$ itd., $E = \text{S}$ lub Se) wykazują fascynującą różnorodność strukturalną, występując w wielu odmianach polimorficznych o zbliżonych strukturach krystalograficznych. Ta różnorodność wynika

z elastyczności w rozmieszczeniu kationów w sieci krystalicznej [166]. Kluczową cechą tych struktur jest tetraedryczna koordynacja, gdzie każdy anion siarczkowy lub selenowy jest otoczony przez cztery kationy: dwa jony miedzi (Cu^+), jeden jon metalu przejściowego (M^{2+}) i jeden jon cyny (Sn^{4+}) [167]. Ta tetraedryczna konfiguracja jest fundamentalna dla właściwości fizycznych i chemicznych tych związków .

Związki z grupy kesterytów wykazują różnorodność strukturalną, która jest ściśle powiązana z metodą ich syntezy (Fig. 7). Główne fazy krystaliczne, w których mogą występować te materiały, to kesteryt, stannin oraz PMCA (ang. *primitive mixed Cu-Au*) [168]. Każda z tych struktur charakteryzuje się odmiennym uporządkowaniem atomów w sieci krystalicznej, co wpływa na właściwości fizyczne i chemiczne związku. Dodatkowo, w pewnych warunkach syntezy możliwe jest uzyskanie metastabilnej fazy wurcytowej o symetrii heksagonalnej [169].

Oprócz podstawowych struktur, obserwuje się również powstawanie form pośrednich lub pochodnych. Przykładami takich struktur są wurcyt-kesteryt i wurcyt-stannin, które łączą cechy strukturalne wurcytu z elementami charakterystycznymi dla kesterytu lub stanninu. Ta różnorodność strukturalna ma istotne znaczenie dla badań nad tymi związkami, ponieważ umożliwia dostrajanie ich właściwości poprzez kontrolowaną syntezę i modyfikację struktury krystalicznej [170].

Schematyczne przedstawienie czwartorzędowych struktur
wg. Chang et al (2014)



Schematyczne przedstawienie czwartorzędowych struktur
wg. Bosson et al (2017)

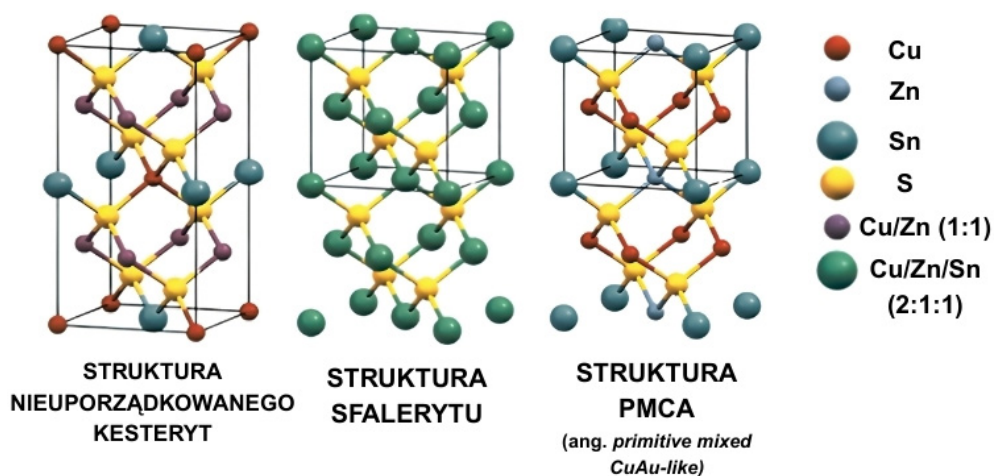


Figura 7. Schematyczne przedstawienie struktur czwartorzędowych $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pochodzących z faz blendy cynkowej i wurcytu binarnego ZnS (struktura kesterytowa, struktura stanninowa, struktura wurcytowo - kesterytowa i wurcytowo - stanninowa) wg. Chang et al. 2017 [170] i Bosson et al. 2017 [168].

Różne fazy CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - ang. *Copper Zinc Tin Sulfide*) wykazują zróżnicowane właściwości strukturalne i termodynamiczne, co ma istotne znaczenie dla ich zastosowań w technologii ogniw słonecznych. Kesteryt, będący najbardziej stabilną termodynamicznie fazą [171], podlega transformacjom strukturalnym w zależności od temperatury [172]. W temperaturze 260°C następuje przejście do nieuporządkowanego kesterytu, charakteryzującego się częściowym zaburzeniem uporządkowania kationów. Dalsze podwyższanie temperatury do zakresu $866\text{--}1002^\circ\text{C}$ prowadzi do powstania fazy sfalerytu, która cechuje się pełnym nieuporządkowaniem struktury kubicznej [173]. Interesującym zjawiskiem jest szybka przemiana metastabilnych nanoprętów wurcytowego CZTS w kesteryt. Proces ten zachodzi w temperaturze 400°C i trwa zaledwie kilka sekund, co świadczy o wysokiej reaktywności i dynamice przemian fazowych w nanoskali. Nanopręty CZTS o strukturze wurcytu, charakteryzujący się średnicą $9 \pm 0,5$ nm i długością 35 ± 1 nm, stanowi przykład metastabilnej formy materiału, która pod wpływem energii termicznej ulega reorganizacji do bardziej stabilnej struktury kesterytu [174]. Różnice energii między poszczególnymi fazami CZTS są niewielkie - stannin i PMCA są wyżej energetycznie o 2,9 i 3,2 meV/atom niż kesteryt [175]. Ze względu na niewielkie różnice energii i podobne stałe sieciowe, kesteryt i stannin często współwystępują w próbkach. Ta obserwacja ma istotne implikacje dla kontrolowanej syntezy i modyfikacji właściwości CZTS w kontekście optymalizacji jego parametrów dla zastosowań fotowoltaicznych.

2.7.3 Aktywność fotokatalityczna

Binarne, ternarne i czwartorzędowe chalkogenki cyny wykazują aktywność fotokatalityczną pod wpływem promieniowania słonecznego. Nanostruktury na bazie siarczków i selenków cyny, wytwarzane różnymi metodami syntezy, wykazują zdolność do efektywnej fotodegradacji związków organicznych w świetle słonecznym. Proces ten jest związany z generowaniem reaktywnych form tlenu, które odpowiadają za rozkład zanieczyszczeń [176].

Badano również aktywność materiałów o bardziej złożonym składzie, takich jak związki typu Cu_2SnE_3 oraz kompozyty z udziałem grafenu RGO – ang. *reduced graphene oxide*. Nanostruktury o rozwiniętej powierzchni oraz wyraźnym interfejsie międzyfazowym charakteryzują się podwyższoną wydajnością fotokatalityczną, co przypisuje się ułatwionej separacji nośników ładunku [177].

Związki czwartorzędowe, m.in. CZTS (ang. *Copper Zinc Tin Sulfide*) oraz ich modyfikacje z innymi metalami, również znalazły zastosowanie w procesach fotodegradacji oraz w reakcjach wydzielania wodoru. Szczególnie istotne okazało się znaczenie nanostruktury i wielkości cząstek - materiały o chropowatej powierzchni oraz w formie nanokryształów czy nanopłatków wykazywały zwiększoną aktywność katalityczną i stabilność w kolejnych cyklach pracy. Wśród czwartorzędowych chalcogenków, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS - ang. *Copper Ferrum Tin Sulfur*) i $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS - ang. *Copper Manganese Tin Sulfide*) wyróżniają się jako potencjalne fotokatalizatory, dzięki prostocie syntezy, kompatybilności z wymogami ochrony środowiska oraz niskim kosztem produkcji. CFTS cechuje się wysoką stabilnością strukturalną wynikającą z tetragonalnej struktury krystalicznej [178], natomiast CMTS, dzięki obecności jonów Mn, wykazuje korzystne właściwości absorpcji w zakresie światła widzialnego [179], co zwiększa jego potencjał w procesach fotokatalitycznych.

Zarówno CFTS, jak i CMTS mogą krystalizować w kilku tetragonalnych modyfikacjach: typ kesterytu (KS), typ nieuporządkowanego kesterytu (DKS) oraz typ stanninu (ST). Struktury te różnią się głównie rozmieszczeniem kationów w warstwach, co wpływa na separację nośników ładunku i może mieć bezpośredni wpływ na efektywność fotokatalityczną [179]. W odróżnieniu od CZTS, który zazwyczaj przyjmuje strukturę KS [180], CFTS i CMTS dominują w strukturze typu ST [181] [182], co może poprawiać stabilność chemiczną oraz umożliwiać lepsze rozdzielanie nośników ładunku w procesach fotokatalitycznych.

Kolejną zaletą tych związków jest możliwość modulacji właściwości poprzez kontrolowane podstawienie jonów. Wprowadzenie Fe lub Mn w miejsce Zn w strukturze CZTS pozwala na dostosowanie przerwy energetycznej, zwiększenie absorpcji światła, ograniczenie powstawania faz wtórnych oraz poprawę mikrostruktury warstw [183] [184]. Takie modyfikacje zwiększają potencjał CFTS i CMTS w zastosowaniach fotokatalitycznych, ponieważ optymalna przerwa energetyczna oraz stabilna struktura sprzyjają efektywnemu rozdzielaniu elektronów i dziur, a tym samym zwiększają aktywność fotokatalityczną.

Dotychczasowe badania wykazały, że nanocząstki CFTS i CMTS mogą funkcjonować jako aktywne materiały fotokatalityczne [185], choć uzyskanie wysokiej efektywności wymaga optymalizacji stechiometrii, struktury krystalicznej i morfologii [186]. Stosowane metody syntezy obejmują sol-gel, pirolizę natryskową, metody hydro-

i solvothermalne oraz wstrzyknięcie na gorąco, które umożliwiają kontrolę wielkości, kształtu i czystości fazowej nanocząstek [187] [188].

Podsumowując, CFTS i CMTS stanowią obiecującą klasę materiałów fotokatalitycznych dzięki połączeniu niskiego kosztu, nietoksyczności, wysokiej absorpcji światła widzialnego oraz stabilnej tetragonalnej struktury. Możliwość modulacji ich właściwości przez podstawienie jonów Fe i Mn dodatkowo zwiększa ich potencjał w fotokatalizie, otwierając perspektywy dla efektywnej konwersji energii świetlnej w reakcjach fotochemicznych i środowiskowych.

2.8 Hydroksylfosforany i hydroksylarseniany miedzi jako fotokatalizatory

2.8.1 Minerale z grupy adamitu

Minerale z grupy adamitu o wzorze ogólnym $M_2(XO)_4OH$ (gdzie $M = Zn, Mn, Co, Cu, Ni$; $X = P, As$) charakteryzują się złożoną strukturą krystaliczną, w której atomy metali (M) są koordynowane przez atomy tlenu grup hydroksylowych (OH) i tetraedrów (XO_4) [189]. Ta unikalna architektura atomowa nadaje im specyficzne właściwości fizykochemiczne, które są przedmiotem zainteresowania w różnych dziedzinach nauki i technologii. Naturalne występowanie tych minerałów jest często związane z procesami wietrzenia i utleniania pierwotnych złóż rud, co prowadzi do tworzenia się bogatych w kolory i formy krystaliczne skupień mineralnych [190]. W ostatnich latach syntetyczne odpowiedniki minerałów z grupy adamitu zyskały na znaczeniu w badaniach naukowych i potencjalnych zastosowaniach przemysłowych. Szczególną uwagę poświęca się ich właściwościom magnetycznym, które mogą być modyfikowane poprzez dobór różnych kationów metali w strukturze [191] [192]. Ponadto, wykazują one obiecujące właściwości katalityczne [193]. Badania nad tymi materiałami koncentrują się na optymalizacji metod syntezy, charakterystyce strukturalnej i funkcjonalnej oraz poszukiwaniu nowych zastosowań w zaawansowanych technologiach, takich jak magazynowanie energii czy kataliza heterogeniczna [194].

Wczesne badania nad adamitem koncentrowały się na jego powiązaniach z grupą oliwenu, opierając się na podobieństwach w symetrii, wymiarach komórki elementarnej i składzie chemicznym [195]. Przełomowe potwierdzenie tej relacji nastąpiło w 1937 roku, gdy Kokkoros [196] przeprowadził dwuwymiarową analizę struktury krystalicznej, wykorzystując ograniczoną liczbę refleksów rentgenowskich. W kolejnych latach badacze tacy jak Strunz [191] i Richmond [197] skupili się na dogłębnym poznaniu

właściwości fizycznych i morfologicznych tych minerałów, co przyczyniło się do lepszego zrozumienia ich natury.

Dalsze badania wykazały, że adamit ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) wraz z oliwenitem ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$), libetenitem ($\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$) i eveitem ($\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) tworzą grupę minerałów izostrukuralnych [198]. Struktura krystaliczna tych minerałów charakteryzuje się obecnością kationów M^{2+} w pozycjach o koordynacji pięcio- i sześciociennej. Odkrycie to otworzyło nowe perspektywy badawcze, prowadząc do identyfikacji roztworów stałych, takich jak $(\text{Zn},\text{Co})_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ w adamicie. Ponadto, w przypadku związków syntetycznych zaobserwowano ciągle szeregi między tymi fazami, co sugeruje możliwość tworzenia się szerokiej gamy struktur o podobnych cechach krystalograficznych, ale różnym składzie chemicznym.

Badania nad materiałami zawierającymi strukturalnie wbudowane grupy OH są kluczowe dla głębszego zrozumienia mechanizmów zachodzących w procesach katalitycznych. Analiza takich materiałów może dostarczyć cennych informacji na temat optymalnej ilości i rozmieszczenia grup OH, które maksymalizują pożądane właściwości katalityczne, jednocześnie minimalizując negatywne efekty. Ponadto, badania te mogą przyczynić się do opracowania nowych strategii modyfikacji powierzchni katalizatorów, co może prowadzić do zwiększenia ich stabilności i wydajności w różnych zastosowaniach, takich jak fotokataliza czy elektrokataliza.

2.8.2 Właściwości strukturalne i fotokatalityczne

Libetenit, $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, jest wyjątkowo interesującym związkiem chemicznym ze względu na szereg interesujących właściwości. Wykazuje wysoką aktywność katalityczną w procesie hydroksylacji fenolu przy użyciu H_2O_2 [199], posiada właściwości magnetyczne wynikające z silnych efektów kwantowych typowych dla układów Cu^{2+} [191]. Ponadto zaobserwowano jego aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym oraz odnotowano [200], że unikalna struktura krystaliczna przekłada się na właściwości elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne [201].

Hydroksylfosforan miedzi wyróżnia się jako obiecujący materiał w dziedzinie fotokatalizy, głównie ze względu na jego wyjątkową strukturę krystaliczną. Kluczowym elementem tej struktury są mostkujące grupy hydroksylowe (OH), które łączą sąsiadujące atomy miedzi [201]. Ta charakterystyczna cecha nadaje materiałowi unikalne właściwości, potencjalnie korzystne w zastosowaniach fotoelektrochemicznych (Fig. 8).

Rola grup OH w tego typu materiałach jest złożona i może znacząco wpływać na ich aktywność fotokatalityczną [202].

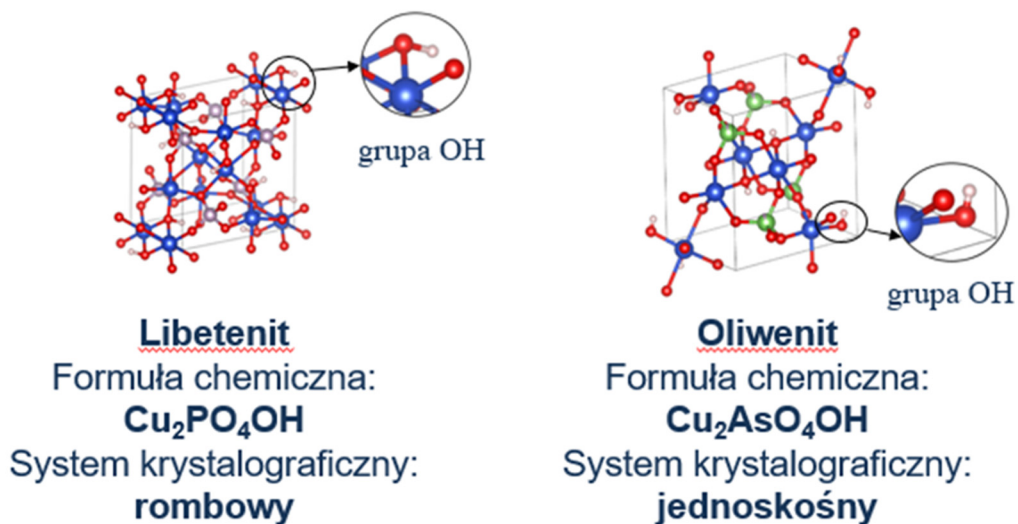


Figura 8. Struktura libetenitu i oliwenitu. (czerwone kule - O, niebieskie kule - Cu, różowe kule - P, zielone kule - As, białe kule - H).

Wpływ grup hydroksylowych na właściwości fotokatalityczne materiału może być wieloraki. W niektórych przypadkach grupy OH mogą zwiększać aktywność fotokatalityczną poprzez tworzenie reaktywnych rodników hydroksylowych. W innych sytuacjach mogą one służyć jako kluczowe intermedyaty w procesach katalitycznych. Co więcej, obecność grup OH wbudowanych bezpośrednio w strukturę krystaliczną materiału może prowadzić do nowych, interesujących zjawisk fotokatalitycznych [201]. Ta cecha hydroksylfosforanów miedzi otwiera nowe możliwości w projektowaniu efektywnych fotokatalizatorów, potencjalnie prowadząc do postępu w dziedzinach takich jak produkcja czystej energii czy oczyszczanie środowiska. Grupy hydroksylowe (OH) w materiałach katalitycznych wykazują złożony wpływ na ich właściwości i wydajność. Z jednej strony, mogą one pełnić rolę aktywnych centrów katalitycznych, zwiększając reaktywność powierzchni i umożliwiając bardziej efektywne przeprowadzanie reakcji chemicznych. Jednakże, ich obecność może również prowadzić do niepożądanych efektów, takich jak hamowanie aktywności katalitycznej, działanie jako centra rekombinacji nośników ładunku oraz zwiększenie podatności materiału na fotokorozję [200]. Konfiguracja elektronowa d^9 jonów Cu^{2+} ma znaczący wpływ na strukturę

i właściwości związków miedzi, w tym libetenit. Efekt Jahna-Tellera, charakterystyczny dla tej konfiguracji, prowadzi do zniekształceń oktaedrycznych i bipiramidalnych koordynacji atomów miedzi. W libetenicie obserwujemy dwie nierównoważne pozycje kationowe w strukturze i dwa różne typy koordynacji: osiowo wydłużone oktaedry $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ dla jonów w pozycji Cu1 oraz zniekształcone bipiramidy trygonalne $\text{CuO}_4(\text{OH})$ dla jonów w pozycji Cu2. Te jednostki strukturalne łączą się w dimery poprzez wspólne krawędzie, a następnie są połączone z tetraedrami PO_4 , tworząc złożoną strukturę krystaliczną [201].

Taka unikalna architektura molekularna libetenitu ma potencjalne implikacje dla jego właściwości fotokatalitycznych. Zniekształcenia geometryczne wokół atomów miedzi, w połączeniu z obecnością tetraedrów fosforanowych, mogą generować wewnętrzną polaryzację w strukturze. Ta polaryzacja może sprzyjać efektywnemu rozdzieleniu fotoekscytowanych nośników ładunku - elektronów i dziur - co jest kluczowym czynnikiem w procesach fotokatalitycznych. Analogiczne zjawisko zaobserwowano w przypadku Ag_3PO_4 , gdzie zniekształcone tetraedry AgO_4 i silne dipole wewnętrzne generowane przez aniony fosforanowe przyczyniają się do wysokiej aktywności fotokatalitycznej tego związku [203]. Sugeruje to, że libetenit i podobne minerały miedzi mogą wykazywać interesujące właściwości w zastosowaniach fotokatalitycznych, co otwiera nowe możliwości badawcze w dziedzinie materiałów funkcjonalnych. Ponadto, badania fotoelektrochemiczne i elektrokatalityczne wykazały, że libetenit charakteryzuje się wysoką aktywnością w reakcji ewolucji tlenu (OER - ang. *oxygen evolution reaction*) [204]. Jego częstość przemian fotokatalitycznych w tej reakcji jest porównywalna do tlenków kobaltu i manganu, co sugeruje potencjalne zastosowania w technologiach związanych z produkcją energii, takich jak ogniwa paliwowe czy elektrolizery [189]. Ta wszechstronność libetenitu w różnych procesach katalitycznych, od fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych po elektrokatalityczne wytwarzanie tlenu, podkreśla jego znaczenie jako materiału o szerokim spektrum zastosowań w zielonej chemii i technologiach energetycznych.

2.8.3 Podstawienia anionów

Podstawienia anionów AsO_4^{3-} przez PO_4^{3-} (oraz odwrotnie) w strukturach minerałów miedziowych, takich jak oliwenit ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) i libetenit ($\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$), są możliwe dzięki ich izostrukuralności. Pomimo że, promień jonowy As^{5+} (ok. 0,34 Å) i P^{5+} (ok. 0,17 Å) różni się, ale w tetraedrze otoczonym tlenami rozmiary całych anionów

są na tyle podobne, że mogą się wzajemnie zastępować. Zarówno AsO_4^{3-} , jak i PO_4^{3-} są tetraedrycznie koordynowanymi jonami o tym samym ładunku (-3), co pozwala im zajmować te same pozycje krystalograficzne bez konieczności dodatkowej kompensacji ładunku [205]. Oznacza to, że możliwe jest uzyskanie serii stałych roztworów $\text{Cu}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)\text{OH}$.

Podstawienie AsO_4^{3-} przez PO_4^{3-} może znacząco wpływać na właściwości fizykochemiczne materiału. Fosforan, ze względu na mniejszy promień kationu P^{5+} (0,17 Å dla koordynacji tetraedrycznej, wobec ~0,34 Å dla As^{5+}), prowadzi do niewielkiego skurczu sieci krystalicznej i zwiększenia gęstości struktury. Zmiany w odległościach Cu-O oraz kątach w tetraedrach i oktaedrach mogą modyfikować wewnętrzną polaryzację, a tym samym wpływać na separację par elektron-dziura w procesach fotokatalitycznych.

Ponadto, różnice w elektrojemności i rozkładzie ładunku pomiędzy P i As mogą zmieniać położenie pasm przewodnictwa i walencyjnych w strukturze pasmowej, co w efekcie wpływa na szerokość przerwy energetycznej (E_g) i zdolność absorpcji światła w różnych zakresach widma. Przykładowo, zastąpienie AsO_4^{3-} jodem fosforanowym PO_4^{3-} w strukturze oliwenu potencjalnie poprawia stabilność chemiczną, ale może przesunąć absorpcję w stronę krótszych fal (większa E_g), co może ograniczać efektywność katalityczną w zakresie światła widzialnego. Podstawienia tego typu mają również znaczenie środowiskowe - zastąpienie toksycznego arsenu fosforem pozwala na uzyskanie materiałów bezpieczniejszych w użytkowaniu, zachowujących jednocześnie dużą część właściwości fotokatalitycznych oryginalnych arsenianów.

2.9 Wnioski z analizy literatury i perspektywy badawcze

Analiza literatury jednoznacznie pokazuje, że zanieczyszczenie środowiska wodnego barwnikami przemysłowymi, zwłaszcza z sektora tekstylnego, stanowi poważne zagrożenie dla ekosystemów wodnych i zdrowia ludzkiego. Barwniki te są często trudno biodegradowalne, toksyczne i mogą utrzymywać się w środowisku przez długi czas. Ich obecność w wodach powierzchniowych i gruntowych może prowadzić do zaburzenia równowagi ekologicznej, ograniczenia dostępu światła dla organizmów wodnych oraz akumulacji szkodliwych substancji w łańcuchu pokarmowym.

W odpowiedzi na te wyzwania, naukowcy i inżynierowie intensywnie pracują nad rozwojem innowacyjnych technologii oczyszczania ścieków. Metody te muszą być

nie tylko skuteczne w usuwaniu barwników, ale także ekonomicznie opłacalne i przyjazne dla środowiska. Wśród obiecujących kierunków badań znajdują się zaawansowane procesy utleniania, techniki membranowe, metody biologiczne wykorzystujące mikroorganizmy oraz nowe materiały adsorpcyjne. Rosnące zainteresowanie tą tematyką odzwierciedla się w zwiększonej liczbie publikacji naukowych i patentów, co świadczy o dynamicznym rozwoju tej dziedziny i jej kluczowym znaczeniu dla zrównoważonego rozwoju przemysłu i ochrony środowiska.

Dotychczasowe strategie oczyszczania ścieków zawierających barwniki opierają się na różnorodnych procesach, każdy z nich mający swoje zalety i ograniczenia. Procesy fizyczne, takie jak koagulacja, flokulacja i filtracja membranowa, są skuteczne w usuwaniu cząstek barwników, ale generują znaczne ilości osadów, co stwarza dodatkowe wyzwania w zakresie gospodarki odpadami. Metody chemiczne mogą skutecznie rozkładać barwniki, ale są często kosztowne w implementacji i eksploatacji, a także mogą prowadzić do powstawania niepożądanych produktów ubocznych. Procesy adsorpcyjne, szczególnie z wykorzystaniem węgla aktywnego, wykazują wysoką skuteczność w usuwaniu barwników, ale wiążą się z koniecznością regularnej regeneracji lub wymiany adsorbenta. Biologiczne metody oczyszczania, obejmujące zarówno tlenowe, jak i beztlenowe procesy mikrobiologiczne, są przyjazne dla środowiska i często ekonomicznie korzystne. Jednakże, ich skuteczność może być ograniczona w przypadku barwników trudno biodegradowalnych, a czas potrzebny do osiągnięcia pożądanego stopnia oczyszczenia może być stosunkowo długi. Ponadto, niektóre barwniki mogą być toksyczne dla mikroorganizmów, co dodatkowo komplikuje zastosowanie metod biologicznych. W świetle tych ograniczeń, jasne staje się, że żadna z obecnie stosowanych metod nie stanowi kompleksowego rozwiązania problemu oczyszczania ścieków zawierających barwniki. Dlatego też, istnieje pilna potrzeba rozwoju nowych, zintegrowanych podejść, które łączyłyby zalety różnych metod, minimalizując jednocześnie ich wady.

W kontekście rosnącego znaczenia metod fotokatalitycznych jako zielonych technologii, ich główną zaletą jest zdolność do całkowitej degradacji barwników i związków organicznych do nieszkodliwych produktów końcowych, takich jak CO₂ i H₂O, przy wykorzystaniu energii światła, w tym naturalnego światła słonecznego. Dwutlenek tytanu IV (TiO₂) pozostaje najlepiej poznanym materiałem fotokatalitycznym, ceniony za wysoką stabilność chemiczną, nietoksyczność i szerokie zastosowanie. Jednakże, jego szeroka przerwa energetyczna (około 3,2 eV) ogranicza

jego aktywność do zakresu promieniowania UV, stanowiącego jedynie 3-5% naturalnego światła słonecznego. To ograniczenie TiO_2 skłania naukowców do intensywnych poszukiwań alternatywnych fotokatalizatorów, które byłyby aktywne w zakresie światła widzialnego (400-700 nm). Światło widzialne stanowi ponad 40% całego widma słonecznego, co czyni je znacznie bardziej dostępnym i efektywnym źródłem energii dla procesów fotokatalitycznych. Rozwój takich materiałów mógłby znacząco zwiększyć praktyczne zastosowanie fotokatalizy w technologiach opartych na energii słonecznej, przyczyniając się do bardziej efektywnego oczyszczania wody i powietrza, a także do rozwoju nowych, ekologicznych metod produkcji energii i syntezy chemicznej.

W ostatnich latach nastąpił znaczący wzrost zainteresowania materiałami półprzewodnikowymi opartymi na miedzi (Cu) ze względu na ich unikalne połączenie korzystnych cech. Materiały te wyróżniają się nie tylko dostępnością i niskim kosztem produkcji, ale także brakiem toksyczności, co czyni je bezpiecznymi dla środowiska i zdrowia człowieka. Ponadto, charakteryzują się one atrakcyjnymi właściwościami optoelektronicznymi, które otwierają szerokie możliwości zastosowań w różnych dziedzinach technologii.

Badania naukowe koncentrują się głównie na dwóch grupach materiałów półprzewodnikowych na bazie miedzi. Każda z tych grup posiada unikalne cechy i potencjalne zastosowania, co sprawia, że są one przedmiotem intensywnych badań i rozwoju. Właściwości te, w połączeniu z ekonomicznymi i ekologicznymi zaletami miedzi, czynią te materiały niezwykle obiecującymi dla przyszłych innowacji w dziedzinie elektroniki, optoelektroniki i energetyki. Rozwój tych materiałów może przyczynić się do stworzenia bardziej efektywnych i przyjaznych dla środowiska technologii w przyszłości. W literaturze zwraca się uwagę zwłaszcza na dwie grupy materiałów:

1. Stanniny z grupy I₂-II-IV-VI₄, szczególnie $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) i $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS), są obiecującymi materiałami w dziedzinie fotokatalizy i półprzewodników. Ich kluczową cechą jest niewielka, bezpośrednia przerwa energetyczna w zakresie 1-1,5 eV, co umożliwia im efektywne pochłanianie światła widzialnego i wykazywanie wysokiej fotoreaktywności. Ta właściwość czyni je potencjalnie użytecznymi w aplikacjach związanych z konwersją energii słonecznej i fotokatalitycznym oczyszczaniem wody. Istotną zaletą tych materiałów jest możliwość tworzenia podstawień Mn za Fe, takich jak $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, gdzie poprzez substytucję jonów żelaza i manganu można precyzyjnie regulować

właściwości strukturalne i elektroniczne. Ta elastyczność kompozycyjna otwiera drogę do optymalizacji materiałów pod kątem konkretnych zastosowań. Wstępne badania wykazały, że materiały z tej grupy mogą pełnić podwójną rolę - jako półprzewodniki oraz jako wydajne fotokatalizatory w procesach degradacji barwników organicznych w roztworach wodnych. Ta wszechstronność czyni je atrakcyjnymi kandydatami do dalszych badań i potencjalnych zastosowań w technologiach środowiskowych i energetycznych.

2. Minerale fosforanowo-arsenianowe o strukturach hierarchicznych 3D, takie jak libetenit ($\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$) oraz oliwenit ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) zyskują coraz większe zainteresowanie w dziedzinie fotokatalizy ze względu na swoje unikalne właściwości strukturalne i elektroniczne. Libetenit wykazuje szczególnie obiecujące wyniki w różnorodnych reakcjach fotokatalitycznych, w tym w degradacji barwników, utlenianiu alkoholi oraz epoksydacji styrenu. Jego wyjątkowa aktywność fotokatalityczna wynika z kilku kluczowych czynników strukturalnych, takich jak obecność grup hydroksylowych (-OH) pełniących rolę aktywnych centrów reakcji, oraz złożonej sieci krystalicznej, która sprzyja efektywnemu rozdzieleniu fotogenerowanych nośników ładunku. Szczególnie interesującym aspektem struktury libetenitu jest możliwość występowania polaryzacji wewnętrznej, która jest rezultatem specyficznych deformacji geometrycznych w jego sieci krystalicznej. Te deformacje, obejmujące wydłużone oktaedry i zniekształcone bipiramidy, przyczyniają się do tworzenia wewnętrznego pola elektrycznego w strukturze minerału. Zjawisko to ma kluczowe znaczenie dla zwiększenia efektywności procesów fotokatalitycznych, ponieważ ułatwia rozdział fotogenerowanych elektronów i dziur, minimalizując ich rekombinację. W rezultacie libetenit wykazuje zwiększoną zdolność do generowania reaktywnych form tlenu i innych aktywnych cząsteczek, które są niezbędne w procesach fotokatalitycznych, co przekłada się na jego wysoką skuteczność w różnorodnych zastosowaniach środowiskowych i przemysłowych. Oliwenit ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$), pomimo podobieństwa strukturalnego do innych minerałów, pozostaje obszarem niezbadanym w kontekście jego potencjału fotokatalitycznego. Zastąpienie grup fosforanowych (PO_4) grupami arsenianowymi (AsO_4) w strukturze krystalicznej może prowadzić do istotnych zmian w długości wiązań i ogólnej geometrii sieci. Te modyfikacje strukturalne mogą mieć znaczący wpływ na właściwości fotokatalityczne materiału, potencjalnie zwiększając jego aktywność w procesach rozkładu zanieczyszczeń organicznych.

Brak szczegółowych badań nad właściwościami fotokatalitycznymi oliwenu stanowi znaczącą lukę w obecnej literaturze naukowej. Wypełnienie tej luki mogłoby mieć istotne implikacje dla rozwoju nowych, efektywnych technologii oczyszczania ścieków, szczególnie w kontekście usuwania barwników przemysłowych. Dogłębne zbadanie oliwenu pod kątem jego aktywności fotokatalitycznej może nie tylko poszerzyć naszą wiedzę o tym mineralu, ale również otworzyć nowe możliwości w dziedzinie zaawansowanych materiałów do oczyszczania wody i powietrza.

Podsumowując, analiza literatury wskazuje na konieczność poszukiwania alternatyw dla powszechnie stosowanego ditlenku tytanu (TiO_2) jako fotokatalizatora. Głównym celem jest opracowanie materiałów zdolnych do efektywnego wykorzystania światła widzialnego, co znacznie zwiększyłoby ich praktyczne zastosowanie. W tym kontekście, związki miedziowe, takie jak stanniny ($\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) oraz minerały fosforanowo-arsenianowe (libetenit, oliwenit), wykazują obiecujące właściwości strukturalne i energetyczne, predysponujące je do zastosowań fotokatalitycznych.

Badania nad podstawieniami jonów w seriach roztworów stałych otwierają nowe możliwości w dziedzinie fotokatalizy. Kontrolowana substytucja kationów lub anionów w strukturze materiałów może prowadzić do znaczących zmian w ich właściwościach, umożliwiając optymalizację pod kątem degradacji barwników. Jednakże, istnieje wyraźna luka badawcza w zakresie właściwości fotokatalitycznych oliwenu oraz wpływu substytucji w seriach $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ i $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ na degradację barwników organicznych. Wypełnienie tej luki przyczynia się do rozwoju bardziej efektywnych i wszechstronnych fotokatalizatorów, zdolnych do pracy w szerokim zakresie warunków środowiskowych.

Badania nad nowymi materiałami fotokatalitycznymi opartymi na związkach miedzi są kluczowe dla rozwoju wielu dziedzin nauki i przemysłu. Potrzeba ta wynika z potencjału tych materiałów do oferowania ekonomicznych i wydajnych rozwiązań w różnych zastosowaniach. Rozwój takich materiałów może znacząco poszerzyć naszą wiedzę w zakresie mineralogii środowiskowej, geochemii i inżynierii materiałowej, dostarczając nowych perspektyw i możliwości w tych dziedzinach. Praktyczne zastosowania tych badań są równie istotne i obiecujące. W przemyśle tekstylnym, nowe materiały fotokatalityczne mogą przyczynić się do rozwoju innowacyjnych tkanin o właściwościach samoczyszczących lub antybakteryjnych. W oczyszczalniach ścieków, mogą one zrewolucjonizować procesy oczyszczania, oferując bardziej efektywne

i przyjazne dla środowiska metody usuwania zanieczyszczeń. W dziedzinie nanomateriałów, badania te mogą otworzyć drogę do tworzenia zaawansowanych struktur o unikatowych właściwościach, potencjalnie znajdując zastosowanie w elektronice, medycynie czy energetyce odnawialnej.

3. Cel i teza pracy

Celem niniejszej pracy jest synteza oraz charakterystyka dwóch szeregów izomorficznych związków miedzi, które są analogami naturalnych minerałów, pod kątem ich właściwości fotokatalitycznych. Badania koncentrują się na siarkosolach z szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, będących analogami minerałów z grupy stanninu oraz hierarchicznych strukturach trójwymiarowych z szeregu libetenit $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - oliwenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$. Realizacja celu pracy zakłada laboratoryjne otrzymanie tych materiałów poprzez odpowiednie dostosowanie rodzaju i proporcji substratów używanych w procesie syntezy. Dzięki modyfikacjom składu wejściowego możliwe jest kontrolowanie stopnia podstawienia poszczególnych jonów w strukturze krystalicznej, co wpływa na właściwości fotokatalityczne i powierzchniowe otrzymywanych roztworów stałych. Takie podejście umożliwia optymalizację ich aktywności fotokatalitycznej oraz zbadanie czy materiały o pośrednim składzie wykazują lepsze właściwości niż ich czyste odpowiedniki końcowe.

Teza niniejszej pracy zakłada, że pośrednie roztwory stałe, będące analogami naturalnych minerałów na bazie miedzi (Cu), mogą wykazywać lepsze właściwości fotokatalityczne niż ich czyste człony końcowe w szeregach stałych roztworów. Oznacza to, że poprzez dostosowywanie rodzaju i proporcji substratów używanych w procesie syntezy możliwe jest otrzymanie materiałów o ulepszonych właściwościach użytkowych, w tym lepszej aktywności fotokatalitycznej. Takie podejście pozwala na kontrolowane kształtowanie składu chemicznego i struktury krystalicznej powstających roztworów stałych, co może prowadzić do optymalizacji ich właściwości funkcjonalnych. W pracy podjęto próbę eksperymentalnego zweryfikowania tej hipotezy poprzez syntezę odpowiednich materiałów oraz ich szczegółową charakterystykę fotokatalityczną.

4. Metody badań i eksperymentów

Badania zostały podzielone na trzy główne etapy. W pierwszym etapie skupiono się na syntezie. Opracowano optymalne warunki syntez i przeprowadzono syntezę dwóch grup materiałów: siarkosoli z szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, będących analogami minerałów z grupy stanninu, oraz faz fosforanowo-arsenianowych z szeregu libetenit $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ - oliwenit $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$. Drugi etap obejmował szczegółową charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów, w tym analizę składu fazowego za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), określenie wielkości krystalitów, morfologii powierzchni przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz wybranych właściwości strukturalnych. Ostatnia, trzecia część badań była poświęcona analizie porównawczej aktywności fotokatalitycznej zsyntezowanych materiałów funkcjonalnych. Przeprowadzono testy fotokatalizy w obecności wybranych zanieczyszczeń modelowych, co umożliwiło porównanie efektywności działania materiałów w zależności od ich składu chemicznego i wybranych właściwości fizykochemicznych.

4.1 Synteza szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

Szereg roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ został otrzymany z wykorzystaniem metody hydrotermalnej, która umożliwia precyzyjne kontrolowanie warunków krystalizacji materiałów o złożonym składzie chemicznym. W pierwszym etapie syntezy przygotowano roztwory zawierające sole metali oraz siarczek sodu, stanowiący źródło siarki. Do syntezy każdej próbki rozpuszczano w wodzie molowo dobrane ilości odczynników: 1 mM chlorku miedzi(II) dwuwodnego, 0,5 mM chlorku cyny(IV) pięciowodnego, po 0,5 mM chlorku żelaza(II) czterowodnego i chlorku manganu(II) czterowodnego oraz 2,5 mM Na_2S . Skład chemiczny dobrano tak, aby zachować stosunek molowy $\text{Cu} : (\text{Fe} + \text{Mn}) : \text{Sn} : \text{S}$ równy 2:1:1:4, co odpowiada ogólnemu wzorowi stechiometrycznemu związku $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$. W celu zbadania wpływu składu chemicznego na właściwości otrzymywanych materiałów, zmieniano udział molowy żelaza w stosunku do łącznej zawartości żelaza i manganu, tj. $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mn})$, w wartościach: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 oraz 1,0. W ten sposób uzyskano sześć różnych próbek o zmiennej zawartości Fe i Mn, pozwalających na śledzenie efektu rosnącego udziału jednego z kationów przy jednoczesnym zmniejszaniu drugiego. Tak przygotowane roztwory reakcyjne zostały uzupełnione o czynniki wspomagające

syntezę: 1,68 g poliwinylpirolidonu (PVP), pełniącego funkcję środka stabilizującego i ograniczającego aglomerację cząstek, 84 mL glikolu etylenowego (EG), który stanowił główny rozpuszczalnik oraz 12 mL wody podwójnie destylowanej (DDW), co łącznie dawało objętość 96 mL, przy zachowaniu stosunku EG do wody wynoszącego 7:1. Otrzymaną mieszaninę dokładnie mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego, zapewniając jednorodność układu reakcyjnego, a następnie przenoszono do autoklawów wyłożonych teflonem, odpornego na agresywne warunki chemiczne i wysoką temperaturę. Syntezę prowadzono w temperaturze 195°C przez 7 dni, co pozwalało na rozwinięcie struktury krystalicznej i powstanie jednorodnych roztworów stałych w fazie stanninu. Po zakończeniu procesu produkty były wielokrotnie przemywane wodą destylowaną w celu usunięcia pozostałości reagentów, a następnie oczyszczane za pomocą acetonu, który usuwał zanieczyszczenia organiczne i wspomagał proces suszenia. Ostatecznie próbki zostały odwirowane i wysuszone w temperaturze 60°C w warunkach atmosferycznych, co zapewniło uzyskanie proszków o stabilnych właściwościach fizykochemicznych, gotowych do dalszej analizy strukturalnej i funkcjonalnej.

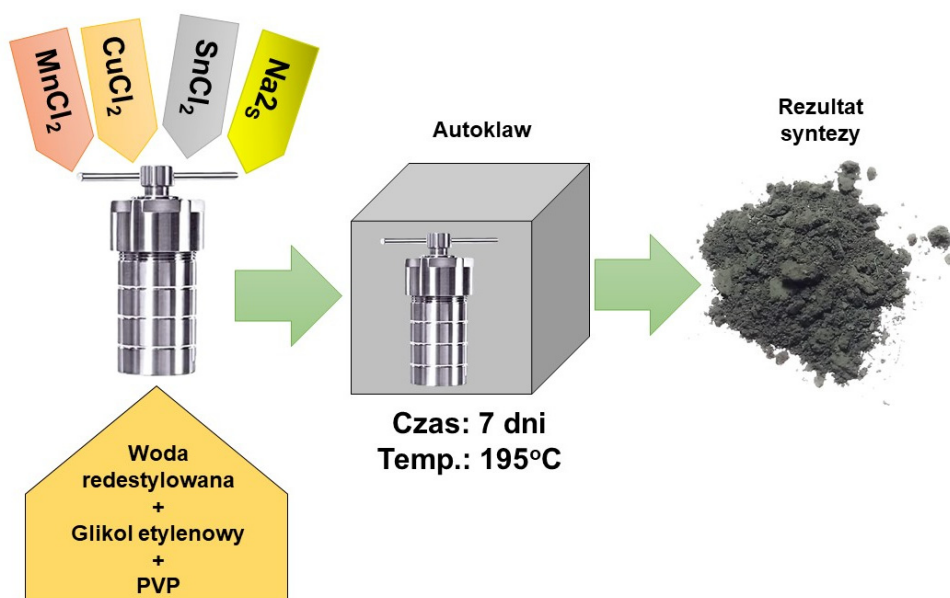


Figura 9. Schemat syntezy szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

4.2 Synteza szeregu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

Celem syntezy było uzyskanie materiałów o ściśle określonym składzie chemicznym, w którym stopniowo zmieniano udział fosforu (P) i arsenu (As) w strukturze anionowej, zachowując jednocześnie spójną strukturę krystaliczną. Siedem próbek z szeregu roztworów stałych LIB-OLI o stechiometrycznym składzie $\text{Cu}_2(\text{P}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4)\text{OH}$, gdzie $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ oraz 1, zostało otrzymanych poprzez precypitację z roztworów wodnych metodą zmodyfikowaną na podstawie procedury opisanej przez Misztelę [206] (Fig. 10). Otrzymane próbki reprezentują pełen zakres zamiany jonowej między libetenitem ($x = 1$) a oliwenitem ($x = 0$), umożliwiając analizę wpływu składu chemicznego na właściwości strukturalne i funkcjonalne powstałych materiałów. Syntezy przeprowadzono w warunkach pokojowych poprzez rozpuszczenie w wodzie redestylowanej i zmieszanie odpowiednich ilości $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w proporcjach stechiometrycznych, zgodnych z docelowym składem związku. Zmieszanie roztworów prowadziło do powstania zawiesiny, której odczyn pH ustalano na poziomie 5 przy użyciu 3-molowego roztworu wodorotlenku potasu (KOH). Zawiesinę ogrzewano do temperatury 70°C przez 1 godzinę. W wyniku reakcji między składnikami wartość pH mieszaniny obniżała się do około 3 i następnie wartość pH była ponownie była stabilizowana do poziomu pH równym 5 przy użyciu 3 -molowego KOH i utrzymywana oraz kontrolowana przez cały czas trwania syntezy, wynoszący 24 godziny.

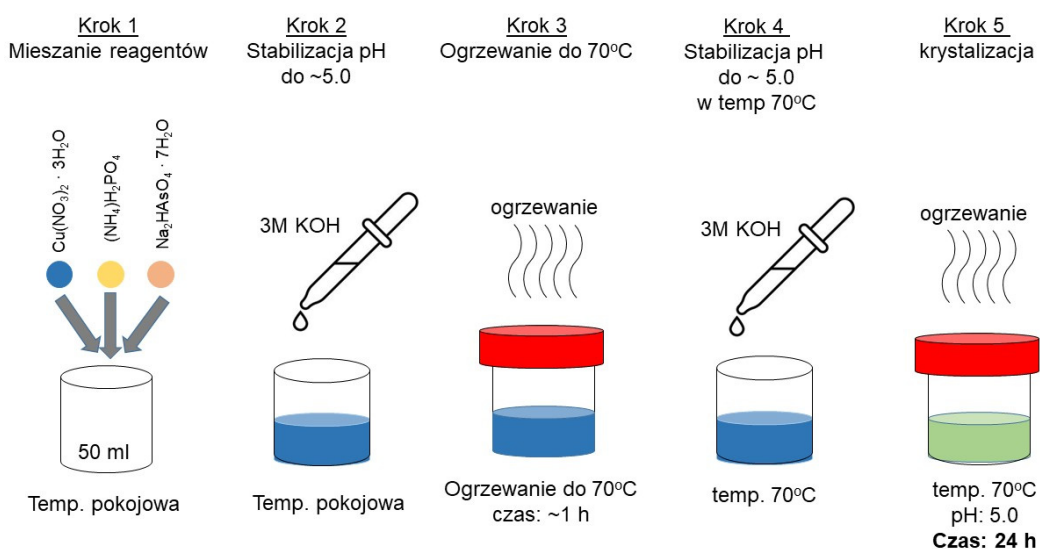


Figura 10. Schemat syntezy $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$.

4.3 Eksperyment fotokatalizy

Eksperyment fotokatalityczny polegał na porównawczej ocenie aktywności fotokatalitycznej zsyntezowanych materiałów funkcjonalnych poprzez badanie zdolności otrzymanych proszków do degradacji błękitu metylenowego (MB) w roztworze wodnym pod wpływem promieniowania światła widzialnego (Fig. 11). Zawiesiny reakcyjne przygotowywano, dodając 0,3 g proszku fotokatalizatora do 200 mL roztworu MB o stężeniu 20 mg/L. Aby upewnić się, że aktywność fotokatalityczna wynika wyłącznie z działania zastosowanego źródła światła, wszystkie eksperymenty prowadzono w zamkniętym układzie reakcyjnym, całkowicie osłoniętym przed oświetleniem zewnętrznym. Naświetlanie realizowano przy użyciu lampy LED ZEED o mocy 80 W, zgodnie z opisem producenta emitującej światło pełnego spektrum, umieszczonej w odległości 150 mm nad reaktorem. Źródło światła składało się ze 120 diod typu SMD 5730, emitujących promieniowanie w zakresie 380 - 780 nm, z dominującymi maksimum przy około 450 nm (światło niebieskie) i 600 nm (pomarańczowo-czerwone), obejmując całe spektrum widzialne. Temperatura barwowa lampy wynosiła 3028 K, co odpowiada ciepłemu białemu światłu. Natężenie promieniowania na powierzchni wynosiło jako 128 W/m^2 . Mimo nominalnej mocy 80 W, rzeczywiste zużycie energii wynosiło około 14,4 W, a strumień świetlny - 1358 lumenów. Wszystkie eksperymenty fotokatalityczne, w tym te z użyciem komercyjnego TiO_2 jako materiału odniesienia, przeprowadzono w identycznych, kontrolowanych warunkach oświetleniowych w celu zapewnienia porównywalności i powtarzalności wyników.

Stanowisko doświadczalne do badań fotokatalitycznych zostało samodzielnie zaprojektowane i skonstruowane, z uwzględnieniem wymogów zapewnienia stabilnych oraz powtarzalnych warunków pomiarowych. W tym celu zaplanowano odpowiednie rozmieszczenie źródła światła względem reaktora, zastosowano układ osłon zabezpieczających przed dostępem światła zewnętrznego, a także zintegrowano mieszadło magnetyczne i płaszcz wodny w celu kontroli temperatury roztworu. Dodatkowo stanowisko zostało wyposażone w zabezpieczenia ograniczające parowanie roztworu podczas długotrwałych pomiarów, co zapewniało zachowanie stałych warunków reakcji. Staranna konfiguracja poszczególnych elementów układu pozwoliła na uzyskanie stanowiska o wysokiej funkcjonalności, zapewniającego jednocześnie bezpieczeństwo pracy i wiarygodność otrzymywanych wyników eksperymentalnych.

Eksperymenty przeprowadzono w temperaturze 21°C . Do badań wykorzystano szklany reaktor z płaszczem wodnym marki DURAN, umożliwiający cyrkulację wody

chłodzącej dla utrzymania stałej temperatury eksperymentu. Naczynie reakcyjne umieszczono na mieszadle magnetycznym, a lampa została ustawiona bezpośrednio nad nim, w odległości 150 mm od powierzchni roztworu MB. Fotodegradację oceniano zarówno w obecności katalizatorów, jak i bez nich, a jako materiał porównawczy wykorzystano komercyjny TiO_2 , poddany takim samym warunkom testowym. Każdy eksperyment wykonano trzykrotnie. Przed ekspozycją na światło widzialne zawiesiny poddawano działaniu ultradźwięków przez 10 minut, a następnie mieszano w ciemności przez 30 minut, aby osiągnąć stan równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej. Procedura ta została opracowana na podstawie badań kontrolnych, które wykazały, że w tym czasie osiągnięta jest równowaga, a dalsze zmiany stężenia MB w ciemności nie zachodzą. W trakcie eksperymentu w ustalonych odstępach czasu pobierano próbki roztworu, filtrowano je przez filtr strzykawkowy PTFE o średnicy porów $0,2 \mu\text{m}$ a następnie oznaczano stężenie MB za pomocą spektrofotometru UV-Vis (HITACHI U-1800) przy długości fali 664 nm. Fotometryczna analiza próbek przed i po naświetlaniu pozwoliła na wyliczenie efektywności degradacji MB ($D\%$) zgodnie ze wzorem [207]:

$$D\% = 100 \times (C_0 - C) / C_0, (7)$$

gdzie C_0 to początkowe stężenie MB, a C - stężenie po określonym czasie ekspozycji na światło.

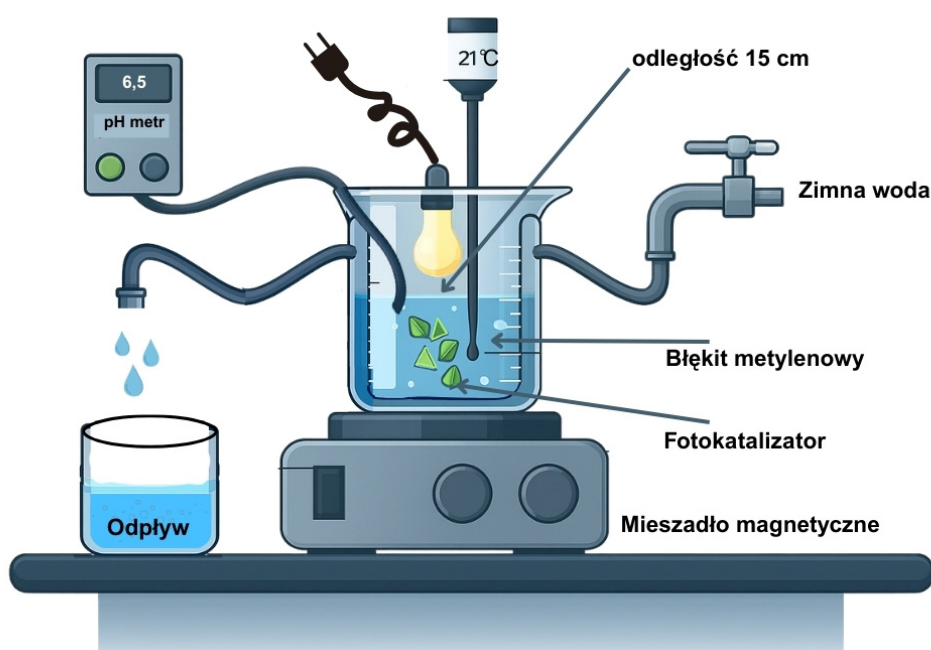


Figura 11. Schemat stanowiska do eksperymentu fotokatalizy.

4.4 Oznaczenie składu fazowego (XRD)

Skład fazowy otrzymanych materiałów został określony za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej, wykorzystując dyfraktometr rentgenowski Rigaku SmartLab (Neu-Isenburg, Tokio, Japonia) w zakresie $2-75^{\circ}2\theta$ z krokiem $0,05^{\circ}$, wykorzystujący promieniowanie Cu K α z monokromatorem grafitowym i detektorem proporcjonalnym. Analizę uzyskanych dyfraktogramów przeprowadzono z wykorzystaniem pakietów oprogramowania HighScore Plus oraz X'Rayan. Te specjalistyczne narzędzia programowe umożliwiają precyzyjną identyfikację i ilościową ocenę faz krystalicznych obecnych w materiałach: orównanie eksperymentalnych krzywych dyfrakcyjnych z obszernymi bazami danych znanych struktur krystalicznych, pozwoliło dokładnie określić skład fazowy. Parametry sieci komórek elementarnych obliczono na podstawie dyfraktogramów proszkowych za pomocą programu UNITCELL [208].

4.5 Spektroskopia w zakresie podczerwieni (FTIR)

Pomiary w zakresie podczerwieni (FTIR) przeprowadzono przy użyciu próżniowego spektrometru fourierowskiego Vertex 70V firmy Bruker Optics oraz Thermo Scientific DXR. Proces rejestracji widm obejmował zakres $4000-400\text{ cm}^{-1}$, z rozdzielczością 4 cm^{-1} , wykorzystując standardową metodę przygotowania próbek w postaci pastylek KBr. Dla zapewnienia dokładności wyników, każdy pomiar składał się z akumulacji 256 zliczeń przy prędkości skanera wynoszącej 10 kHz. Ta metodologia pozwoliła na uzyskanie wysokiej jakości danych spektroskopowych. Analiza i obróbka matematyczna otrzymanych widm została przeprowadzona przy użyciu specjalistycznego oprogramowania - OPUS 7.2 (Bruker Optics Poland) oraz OMNIC (Thermo Scientific). Proces przetwarzania danych obejmował m.in. korektę linii bazowej i normalizację sygnału, co umożliwiło precyzyjną interpretację wyników. Badania spektroskopowe w podczerwieni okazały się niezwykle wartościowe, umożliwiając nie tylko identyfikację grup funkcyjnych obecnych w próbkach, ale także analizę oddziaływań cząsteczkowych zachodzących między komponentami. Ta kompleksowa analiza dostarczyła cennych informacji o strukturze i właściwościach badanych materiałów. Dekonwolucji widm Ramana dokonano w zakresie $200-400\text{ cm}^{-1}$ stosując dopasowanie pasm za pomocą funkcji Voigt.

4.6 Spektroskopia Ramana

Spektroskopia ramanowska, jako komplementarna technika do spektroskopii w podczerwieni, wykorzystuje zjawisko niesprężystego rozpraszania światła przez cząsteczki badanej substancji. W przeprowadzonych badaniach zastosowano zaawansowany spektrometr WITec Alpha 300M+ wyposażony w laser wzbudzający o długości fali 488 nm oraz siatkę dyfrakcyjną o wysokiej rozdzielczości (1800 linii/mm). Procedura pomiarowa obejmowała wykonanie dwóch skanów dla każdej próbki, z łącznym czasem pomiaru wynoszącym 300 sekund, co zapewniło uzyskanie wiarygodnych i powtarzalnych wyników. Analiza otrzymanych widm ramanowskich została przeprowadzona z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania, w tym Bruker OPUS 7.2 oraz OMNIC. Zastosowano funkcję Curve Fit, która umożliwiła precyzyjne dopasowanie kształtu pasm przy użyciu różnych profili, takich jak Gaussa, Lorentzowskiego, logarytmicznego lub mieszanego. Proces analizy obejmował rozłożenie widm na składowe, z uwzględnieniem drugiej pochodnej sygnału oraz procedury dekonwolucji opartej na metodzie Griffithsa i Pariente. Ta zaawansowana metodologia pozwoliła na dokładne określenie położenia i intensywności pasm w punktach przegięcia (zwłaszcza pasm należących do grup OH). Do optymalizacji dopasowania modelu wykorzystano algorytm Levenberga-Marquardta, który zapewnił wysoką precyzję analizy, co potwierdzają uzyskane wartości błędu RMS poniżej 0,1 we wszystkich przypadkach.

4.7 Obserwacje mikrostruktury z analizą składu chemicznego (SEM-EDS)

Analizę mikrostrukturalną otrzymanych proszków bez napyłania przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego NOVA NANO SEM 200 firmy FEI Europe oraz FEI QUANTA FEG 200 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) wyposażonego w analizator dyspersji energii (SEM-EDS) pracujący przy napięciu przyspieszającym 15 kV. To zaawansowane urządzenie umożliwia obserwacje powierzchni materiałów w wysokiej rozdzielczości zarówno przy użyciu systemu detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), jak i wtórnych (SE), z możliwością uzyskania rozdzielczości do 2 nm. Taki poziom precyzji pozwolił na szczegółowe analizowanie morfologii proszków, rozkładu wielkości cząstek oraz cech powierzchni z wyjątkową klarownością. Oprócz obserwacji mikroskopowych, skład pierwiastkowy

proszków określano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego EDAX wyposażonego w system spektroskopii dyspersji energii (EDS).

4.8 TEM

Szczegółowa charakterystyka nanostruktury oraz punktowa analiza fazowa (metodą dyfrakcji elektronów TDK) i pierwiastkowa (metodą spektrometrii EDS) poszczególnych elementów badanych mikrocząstek została przeprowadzona z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM, Tecnai TF 20 X-TWIN, przy napięciu przyspieszającym 200 kV). Do przeprowadzenia badań metodą TEM i TKD konieczne było przygotowanie cienkiej folii (lameli), co zrealizowano za pomocą techniki lift-out z użyciem wiązki jonowej (FIB). Proces ten wykonano w dwuwiązkowym mikroskopie Quanta 200i (FEI, Hillsboro, OR, USA), który łączy w sobie funkcjonalność FIB oraz SEM, umożliwiając lokalne wycinanie i przenoszenie próbek o grubości odpowiedniej do badań transmisyjnych. Symulację linii dyfrakcyjnych TKD przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Esprit DynamicS (Bruker Nano GmbH, Berlin, Niemcy), które pozwala na analizę i interpretację obrazów dyfrakcyjnych, umożliwiając jednocześnie identyfikację orientacji krystalograficznych oraz struktur wewnętrznych badanych materiałów. Tak kompleksowe podejście pozwoliło na pełną analizę nanostrukturalną elementów mikrocząstek, w tym identyfikację granic ziaren, defektów oraz orientacji krystalitów, co jest istotne dla zrozumienia właściwości fizykochemicznych materiałów.

4.9 Oznaczenia powierzchni właściwej BET

Powierzchnię właściwą (S_{BET}) próbek oznaczono metodą adsorpcji/desorpcji azotu przy użyciu aparatu Quantachrome Autosorb iQ (Boynton Beach, Floryda, USA). Przed każdym pomiarem próbkę odgazowywano przez 24 godzin w temperaturze 100°C. Obliczenia S_{BET} przeprowadzono na podstawie równania Brunauer-Emmett-Tellera (BET).

4.10 Wyznaczanie pH zerowego ładunku

Pomiary potencjału zeta zawiesin przeprowadzono w szerokim zakresie pH przy użyciu analizatora Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd), stosując równanie Smoluchowskiego, które umożliwia obliczenie potencjału elektrokinetycznego na podstawie zmierzonej mobilności elektroforetycznej cząstek. Potencjał zeta jest kluczowym parametrem charakteryzującym właściwości powierzchniowe cząstek,

wpływającym na ich stabilność koloidalną oraz skłonność do aglomeracji w zawieszynie wodnej. Aby zapewnić odpowiednie warunki elektrostatyczne i zachować przewodnictwo roztworu, jako elektrolit tła zastosowano 0,01 M roztwór NaCl. Użycie elektrolitu o stałym stężeniu umożliwia uzyskanie porównywalnych wyników pomiędzy różnymi próbkami oraz zapewnia kontrolowane warunki pomiaru niezależnie od zmian pH. Przed rozpoczęciem analizy, przygotowane zawiesiny rozcieńczono do odpowiedniego stężenia i poddano intensywnej sonikacji ultradźwiękowej przez 5 minut. Proces ten miał na celu rozbicie ewentualnych aglomeratów i uzyskanie jednorodnego rozproszenia cząstek w roztworze, co jest niezbędne do uzyskania wiarygodnych wyników pomiarowych. Następnie, za pomocą roztworów kwasu solnego (HCl) oraz wodorotlenku sodu (NaOH), przeprowadzono regulację pH zawiesin w wybranym zakresie, umożliwiając tym samym ocenę zmian potencjału zeta w funkcji pH. Pomiar ten pozwolił na wyznaczenie pH zerowego ładunku badanych mikrocząstek (ang. *point of zero charge*, pH_{PZC}) umożliwiając określenie w jakim zakresie pH powierzchnia cząstek badanej zawiesiny jest naładowana dodatnio (poniżej pH_{PZC}) a w jakim zakresie pH posiada ładunek ujemny na powierzchni (powyżej pH_{PZC}).

5. Synteza i właściwości szeregu $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

5.1 Optymalizacja syntez względem obecności glikolu etylenowego

Aby uzyskać optymalne warunki dla formowania izomorficznego szeregu mikrosfer CFMTS $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, szczegółowo przeanalizowano wpływ różnych parametrów reakcji, w tym stosunku glikolu etylenowego (EG) do wody (H_2O), temperatury syntezy oraz czasu jej trwania, na strukturę i morfologię otrzymanych mikrosfer CFTS ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) i CMTS ($\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$). Badania koncentrowały się również na wpływie rodzaju zastosowanego źródła siarki, porównując efektywność siarczków pochodzących z związków nieorganicznych, takich jak siarczek sodu (Na_2S), oraz organicznych prekursorów siarki, takich jak tiomocznik ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Źródło siarki znacząco wpływa na przebieg procesu krystalizacji oraz na czystość fazową i morfologię końcowych produktów. Na podstawie uzyskanych danych wybrano najbardziej korzystne warunki syntezy, które umożliwiały otrzymanie materiałów o jednorodnej strukturze i wysokiej czystości fazowej. Te optymalne parametry zostały następnie wykorzystane do przeprowadzenia syntez całej serii roztworów stałych stanninu z podstawieniami Mn $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, co pozwoliło na systematyczne badanie wpływu składu chemicznego na właściwości strukturalne i morfologiczne otrzymanych materiałów.

W procesie syntezy związków z grupy Cu_2XSnS_4 kluczowe znaczenie ma wybór rozpuszczalnika, a zwłaszcza stosunek glikolu etylenowego (EG) do wody [209]. Oba te składniki wpływają na przebieg reakcji oraz właściwości fizykochemiczne uzyskanego materiału, takie jak morfologia, czystość fazowa czy rozmiar mikro- i nanocząstek [210]. Szczególnie istotny jest stosunek objętościowy EG do H_2O , który w warunkach syntezy hydrotermalnej determinuje m.in. czystość fazową (struktura tetragonalna vs. heksagonalna) [211], wielkość i kształt cząstek (kuliste, płytkowe, pręciki) oraz potencjalną efektywność fotowoltaiczną uzyskanych struktur. Z badań wynika, że większa zawartość EG (w stosunku do wody) sprzyja formowaniu czystej fazy o strukturze kesterytu, natomiast zwiększony udział wody może prowadzić do powstawania niepożądanych faz wtórnych, takich jak CuS , ZnS czy SnS_2 , oraz do wzrostu rozmiaru cząstek [212]. Glikol etylenowy, dzięki wysokiej temperaturze wrzenia ($\sim 197^\circ\text{C}$) oraz zdolności do kompleksowania jonów metali, umożliwia prowadzenie reakcji w podwyższonej temperaturze i sprzyja jednorodnemu wzrostowi kryształów. Z kolei obecność niewielkiej ilości wody może poprawiać rozpuszczalność

niektórych reagentów, ale jej nadmiar pogarsza jakość produktu końcowego [213]. Z tego względu optymalizacja układu EG-H₂O stanowi jeden z kluczowych czynników w projektowaniu efektywnej i selektywnej syntezy materiałów typu CXTS.

Podobne obserwacje zanotowano podczas optymalizacji warunków syntezy izomorficznej serii Cu₂(Fe_{1-x}Mn_x)SnS₄ (CFMSTs). Aby określić optymalne parametry procesu, analizowano wpływ stosunku EG do H₂O w temperaturze reakcji 195°C oraz czasu trwania syntezy (do 7 dni) na strukturę i morfologię uzyskiwanych mikrosfer. Produkty syntezy otrzymane w różnych warunkach były charakteryzowane pod względem czystości fazowej (za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej XRD) oraz pod względem morfologii i składu pierwiastkowego (za pomocą SEM-EDS). Uzyskane krzywe dyfrakcyjne dla CFMSTs pozwoliły określić optymalne proporcje EG do H₂O (Fig. 12). Pozycje głównych refleksów w analizowanych próbkach odpowiadały strukturze tetragonalnej stanninu (ICSD 98-062-7358). W niektórych przypadkach zaobserwowano jednak obecność niewielkich ilości domieszek fazowych, takich jak siarka elementarna, CuS czy SnS, będących wynikiem niecałkowitej reakcji. Najostrzejsze i najbardziej intensywne piki XRD, a zarazem najlepsze dopasowanie do wzorca stanninowego, uzyskano dla stosunków EG:H₂O równych 1:0 oraz 7:1, co wskazuje na powstanie wysoce krystalicznych produktów. Z kolei próbki otrzymane przy stosunkach 3:1, 5:3, 1:1 i 3:5 zawierały więcej zanieczyszczeń, choć nadal wykazywały zgodność ze wzorcowym układem. W przypadku stosunku 1:3 uzyskano wprawdzie jednofazowy materiał, jednak o niskiej intensywności refleksów i przesuniętych pozycjach pików w kierunku niższych wartości 2θ, co może świadczyć o deformacjach sieci krystalicznej lub mniejszym stopniu uporządkowania. Wyniki te potwierdzają kluczową rolę odpowiednio dobranego stosunku EG do H₂O w otrzymywaniu wysokiej jakości materiałów z rodziny Cu₂MSnS₄, zarówno pod względem czystości fazowej, jak i krystaliczności.

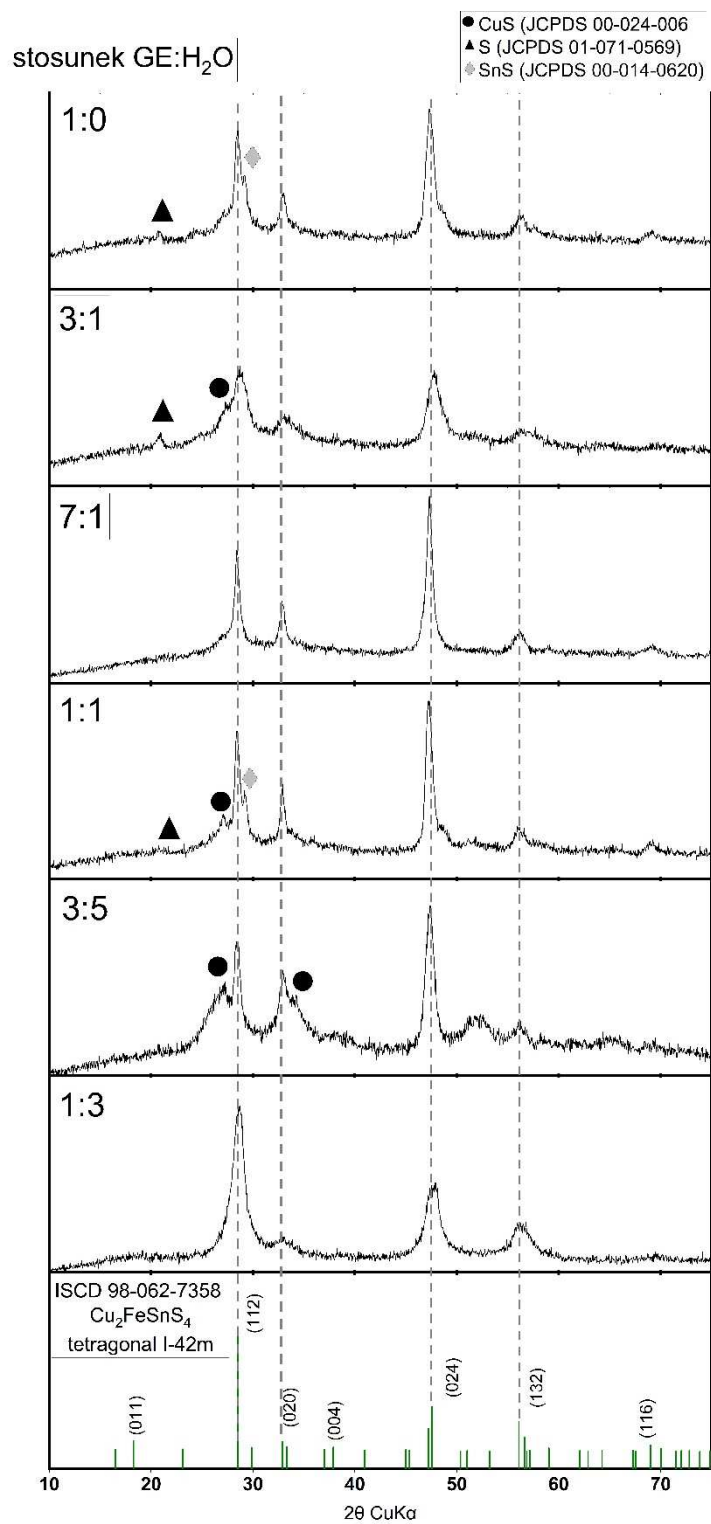


Figura 12. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe nanocząstek Cu₂FeSnS₄ (CFTS) syntetyzowanych przy różnych stosunkach EG:H₂O. W niektórych próbkach wykryto zanieczyszczenia jako artefakty niepełnej reakcji. Optymalny stosunek EG:H₂O wynosi 7:1.

Podobną zależność zaobserwowano również w przypadku mikrosfer $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS), których krzywe dyfrakcyjne (XRD) uzyskane po tygodniowej syntezie w temperaturze 195°C przy różnych proporcjach EG:H₂O przedstawiono na Figurze 13. Synteza przeprowadzona w czystym glikolu etylenowym (EG:H₂O = 1:0) skutkowała powstaniem wyraźnie krystalicznej fazy CMTS o strukturze tetragonalnej, zgodnej z kartą JCPDS nr 51-0757. Jednakże przy stosunku EG:H₂O = 7:1 uzyskano produkt zawierający mieszaninę faz tetragonalnej i heksagonalnej, co może wskazywać na zwiększoną niestabilność układu krystalicznego przy obecności niewielkiej ilości wody. Refleksy zlokalizowane przy $2\theta \approx 18,02^\circ, 28,21^\circ, 29,56^\circ, 32,47^\circ, 33,07^\circ, 37,37^\circ, 44,46^\circ, 46,99^\circ$ i $55,31^\circ$ odpowiadają strukturze tetragonalnej, natomiast piki przy $2\theta \approx 26,77^\circ, 28,21^\circ, 30,32^\circ, 39,23^\circ, 47,23^\circ, 52,26^\circ$ oraz $55,89^\circ$ są przypisane do struktury heksagonalnej [214]. Co istotne, podobna mieszanina faz występowała także przy stosunku EG:H₂O = 3:1, jednak w tym przypadku piki dyfrakcyjne były znacznie mniej intensywne i bardziej rozmyte, co świadczy o niższym stopniu krystaliczności i potencjalnej obecności drobnokrystalicznych aglomeratów. Dalsze zwiększanie zawartości wody w układzie skutkowało wyraźnym wzmocnieniem refleksów przypisanych do fazy heksagonalnej, co wskazuje na stopniową transformację struktury CMTS w kierunku układu heksagonalnego wraz ze wzrostem udziału H₂O. Warto jednak zaznaczyć, że według obliczeń Liang i wsp. [215], wartości optycznego pasma wzbronionego dla CMTS w strukturze tetragonalnej i heksagonalnej są zbliżone ($\sim 1,1$ eV), co sugeruje, że obie formy mogą mieć zbliżony potencjał aplikacyjny w technologiach konwersji energii słonecznej.

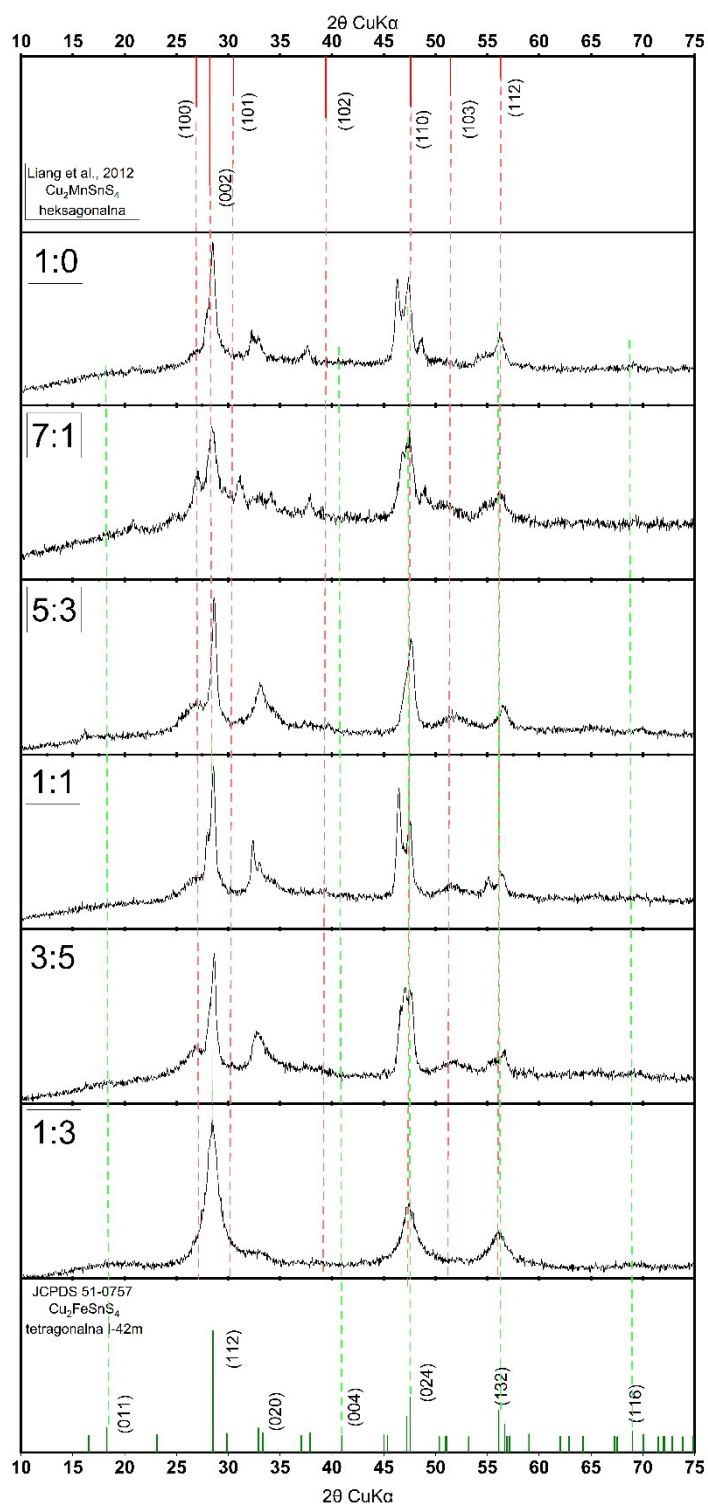


Figura 13. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe nanocząstek $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) syntezowanych przy różnych stosunkach EG: H_2O . Wraz ze wzrostem zawartości wody, piki charakterystyczne dla struktury heksagonalnej stają się wyraźniejsze.

Zależność morfologii cząstek CFTS od stosunku EG:H₂O jest wyraźnie widoczna na obrazach SEM (Fig. 14). Produkty uzyskane przy stosunkach EG:H₂O równych 1:0 oraz 7:1 mają kulisty kształt cząstek, podczas gdy te syntezowane przy stosunkach 3:1, 5:3 i 1:1 charakteryzują się bardziej nieregularną morfologią. Rozmiary cząstek CFTS są porównywalne z rozmiarami CFTS i mieszczą się w zakresie 2-3 μm. Wraz ze wzrostem zawartości wody w mieszaninie wyjściowej pojawiają się dwie generacje krystalitów: o nieregularnych krawędziach oraz strukturze przypominającej kwiaty. Zjawisko to przedstawiono na obrazach SEM dla stosunków EG:H₂O wynoszących odpowiednio 3:5 i 1:3. Większe, przypominające kształtem kwiat cząstki, stosunkowo jednorodne rozmiarowo (2-3 μm), występują z dużo mniejszymi kulistymi cząstkami o średnicy około 0,1 μm. Wyniki tych eksperymentów dostarczyły cennych informacji, umożliwiających dalszą optymalizację procesu syntezy. Precyzyjna kontrola nad procesem syntezy otwiera nowe możliwości w projektowaniu nanomateriałów funkcjonalnych o ściśle określonych parametrach, co ma ogromne znaczenie dla ich potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach, takich jak elektronika, medycyna czy inżynieria materiałowa.

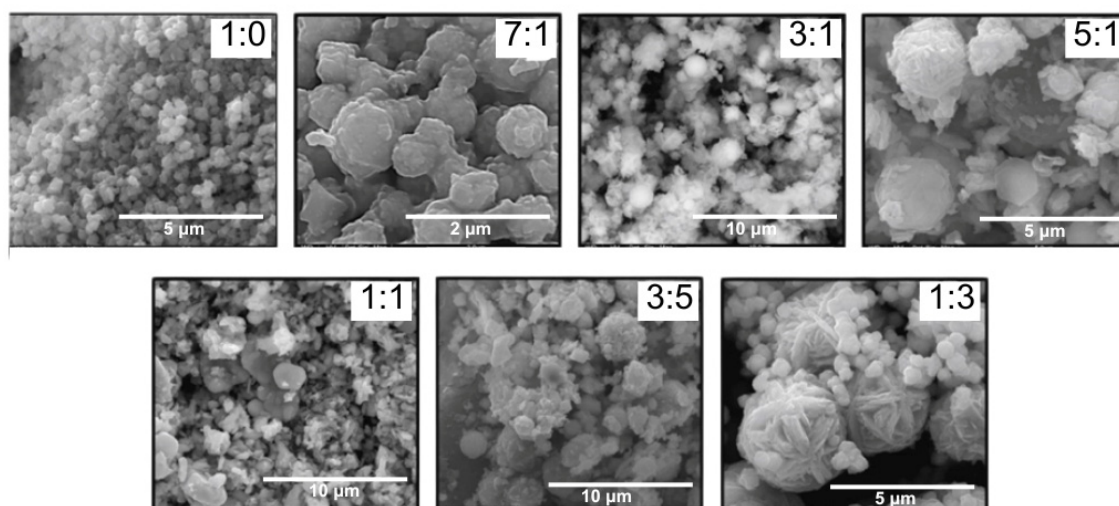


Figura 14. Wpływ różnych stosunków EG:H₂O na morfologię Cu₂FeSnS₄ (CFTS) syntezowanego hydrotermalnie przez 1 tydzień w temperaturze 195°C. Wraz ze wzrostem zawartości wody w początkowej partii pojawiają się dwie generacje krystalitów. Optymalny stosunek EG:H₂O wynosi 7:1.

5.2 Optymalizacja syntez względem czasu trwania

Czas trwania reakcji syntezy jest jednym z kluczowych parametrów wpływających na jakość otrzymywanego materiału Cu_2XSnS_4 (gdzie $\text{X} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}$). Oddziałuje on zarówno na przebieg procesu krystalizacji, jak i na czystość fazową, stopień uporządkowania struktury krystalicznej oraz rozwój morfologiczny cząstek. Zbyt krótki czas często prowadzi do niepełnej reakcji między prekursorami, obecności niepożądanych faz ubocznych oraz formowania amorficznych lub niskokrystalicznych produktów. Natomiast zbyt długi czas może sprzyjać niekontrolowanemu wzrostowi cząstek lub wtórnym przemianom fazowym. Dlatego istotne jest określenie optymalnego czasu trwania syntezy, który zapewnia uzyskanie jednofazowego, dobrze wykształconego materiału o stabilnych właściwościach fizykochemicznych i potencjalnie wysokiej aktywności fotokatalitycznej.

W ramach prowadzonych badań przeanalizowano wpływ różnych czasów syntezy w celu optymalizacji procesu. Testowane warianty obejmowały reakcje trwające 1 dzień, 3 dni, 1 tydzień, 2 tygodnie, a także syntezę powtórzoną dwukrotnie po 1 tygodniu w świeżym roztworze reakcyjnym. We wszystkich przypadkach synteza była przeprowadzona w warunkach hydrotermalnych w temperaturze 195°C , z wyjątkiem eksperymentu dwutygodniowego, gdzie ze względów technicznych obniżono ją do 160°C . Stosunek $\text{EG}:\text{H}_2\text{O}$ pozostawał stały i wynosił 7:1.

Na Figurze 15 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) uzyskanych cząstek CFTS, które wskazują na obecność fazy tetragonalnej stanninu, zgodnej z referencyjnym wzorcem ICDS 98-062-7358. Charakterystyka tych krzywych dyfrakcyjnych, obejmująca zarówno intensywność, jak i szerokość pików, jest bardzo zbliżona we wszystkich badanych próbkach, co świadczy o powtarzalności i stabilności strukturalnej syntezowanych materiałów. Jednak w próbkach poddanych syntezie przez dwa tygodnie zaobserwowano pojawienie się niewielkich ilości niepożądanych faz ubocznych, takich jak CuS , FeO oraz FeS , co sugeruje, że zbyt długie utrzymywanie próbki w warunkach reakcji może sprzyjać powstawaniu zanieczyszczeń. Dodatkowo, obniżenie temperatury syntezy do 160°C negatywnie wpłynęło na jakość produktu - zaobserwowano wyraźne obniżenie stopnia krystaliczności oraz wzrost ilości zanieczyszczeń, co podkreśla istotną rolę odpowiednio wysokiej temperatury w procesie formowania wysokiej jakości fazy CFTS.

Analiza wyników wskazuje, że temperatura 195°C jest optymalna dla syntezy CFTS, umożliwiając uzyskanie materiału o dobrej krystaliczności i stosunkowo wysokiej

czystości fazowej. Niemniej jednak, w każdej z próbek zaobserwowano niewielkie ilości zanieczyszczeń siarczkowych, co może wynikać ze specyfiki procesu syntezy lub właściwości użytych reagentów. Co ciekawe, nawet po jednym dniu reakcji w 195°C można uzyskać próbkę o zadowalającej czystości i strukturze krystalicznej, co świadczy o efektywności i szybkości formowania się fazy CFTS. Jednakże, wydłużenie czasu syntezy do tygodnia pozwala na stabilizację struktury i minimalizację defektów, co z kolei przekłada się na poprawę właściwości materiału. Co więcej, próby przedłużenia syntezy ponad tydzień nie przyniosły istotnych zmian w charakterystyce XRD, co sugeruje, że czas reakcji po tym okresie przestaje mieć znaczący wpływ na strukturę i czystość fazową.

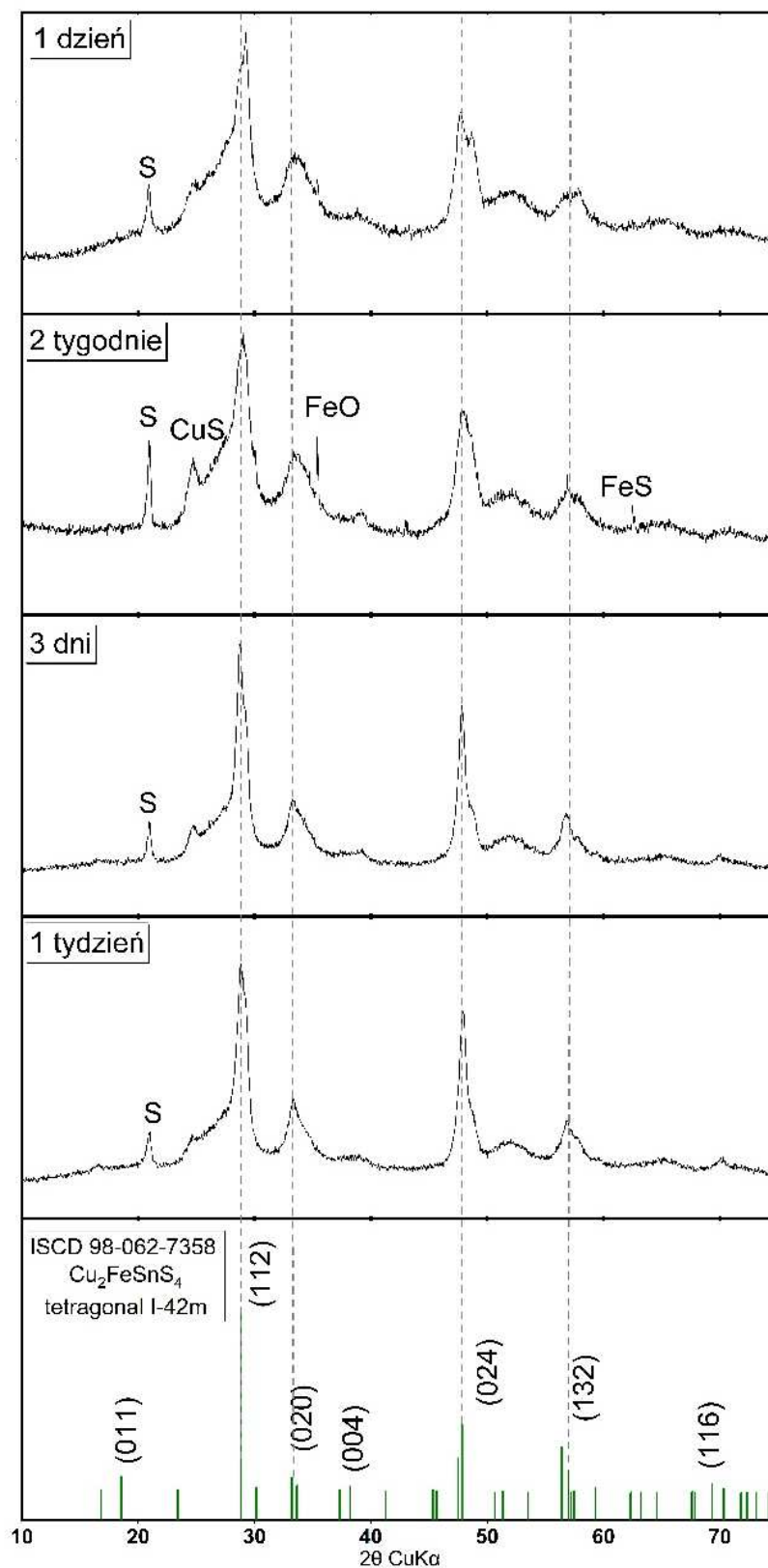


Figura 15. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe syntetycznego $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) uzyskane w różnych czasach syntezy (synteza hydrotermalna w 195°C , EG:H $_2$ O = 7:1).

Wszystkie eksperymenty doprowadziły do uzyskania tetragonalnego stannitu identycznego z wzorcem ICDS 98-062-7358. Optymalny czas reakcji wynosi jeden tydzień.

Analiza obrazów SEM umożliwia precyzyjne określenie wpływu czasu syntezy na morfologię i wielkość cząstek CFTS (Fig. 16). Jednorodność kształtu i rozmiaru cząstek przy różnych czasach syntezy wskazuje na stabilność procesu formowania mikrosfer w warunkach przyjętych do badań. Sferyczny kształt i stosunkowo niewielka zmienność rozmiaru cząstek (Fig. 17) potwierdzają możliwość uzyskania materiału o powtarzalnych właściwościach fizykochemicznych, co jest niezwykle istotne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań fotokatalitycznych. Brak zmian morfologicznych przy wydłużeniu czasu syntezy sugeruje, że proces wzrostu i formowania cząstek CFTS przebiega szybko, osiągając stabilny stan w krótkim czasie. Taka stabilność jest korzystna, ponieważ umożliwia skrócenie czasu produkcji bez utraty jakości materiału. Z kolei zaobserwowanie dwóch generacji cząstek o ostrych krawędziach w eksperymencie z powtórzoną syntezą tygodniową może wskazywać, że wielokrotne wystawienie próbki na działanie reakcyjnego środowiska sprzyja powstawaniu nowych kryształów o odmiennym kształcie, co może wpływać na właściwości katalityczne końcowego materiału.

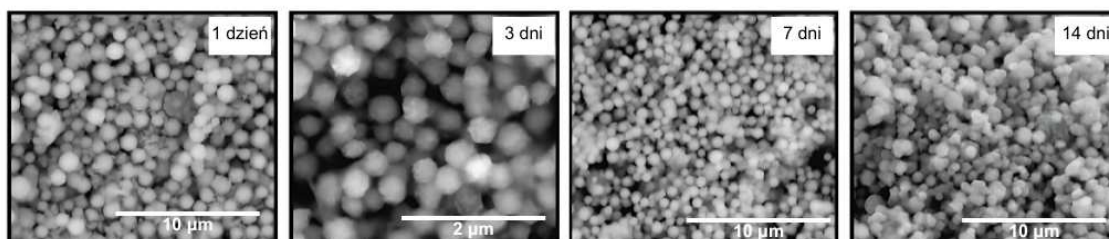


Figura 16. Obrazy SEM uzyskane dla $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) powstałego w różnych czasach syntezy. Wszystkie produkty składały się z kulistych cząstek o stosunkowo jednorodnej średniej wielkości.

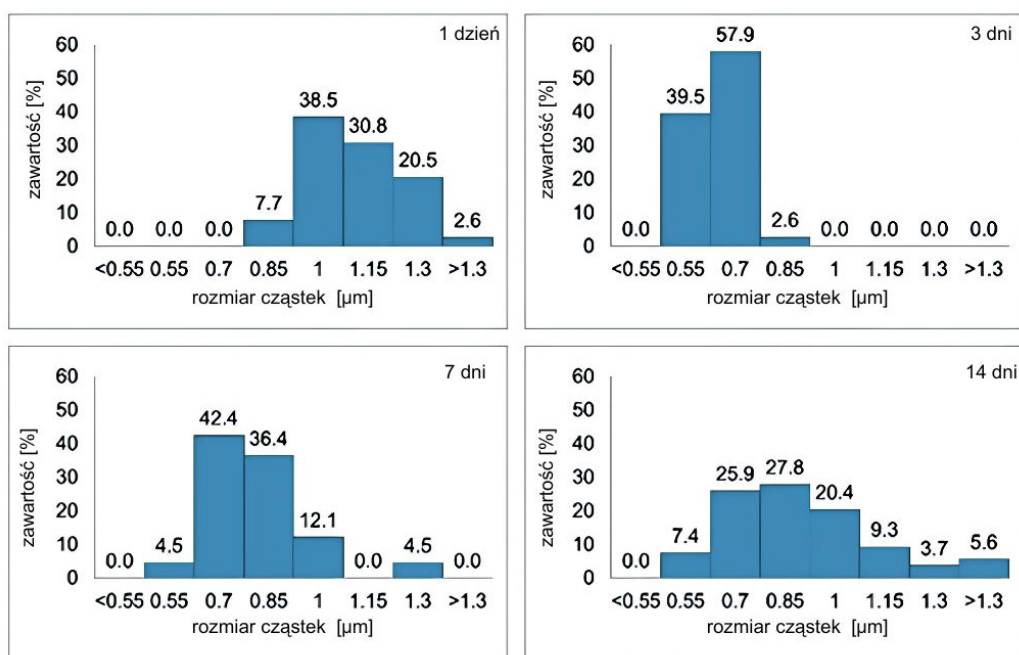


Figura 17. Statystyczne diagramy rozkładu wielkości cząstek Cu₂FeSnS₄ (CFTS) powstałych w wyniku różnych czasów syntezy. Wydłużony czas syntezy generuje większe mikrocząstki, a optymalny czas reakcji wynosi jeden tydzień.

Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) próbek CMTS powstałych w wyniku różnych czasów syntezy ujawniają złożoną strukturę krystaliczną materiału (Fig. 18). Dominująca faza tetragonalna, zgodna z kartą JCPDS nr 51-0757, jest reprezentowana przez charakterystyczne piki przy kątach 2θ około $18,02^\circ$, $28,21^\circ$, $29,56^\circ$, $32,47^\circ$, $33,07^\circ$, $37,37^\circ$, $44,46^\circ$, $46,99^\circ$ oraz $55,31^\circ$. Jednakże, obecność pików charakterystycznych dla struktury heksagonalnej [215] przy kątach 2θ około $26,77^\circ$, $28,21^\circ$, $30,32^\circ$, $39,23^\circ$, $47,23^\circ$, $52,26^\circ$ i $55,89^\circ$ wskazuje na współistnienie obu faz w badanych próbkach. Ta dwufazowa natura materiału może mieć istotny wpływ na jego właściwości fizykochemiczne i potencjalne zastosowania.

Analiza XRD ujawniła również obecność niepożądanego zanieczyszczenia w postaci rhodochrozytu (MnCO₃) w próbkach syntezowanych przez 1 i 3 dni, a także w próbce syntezowanej przez 2 tygodnie w obniżonej temperaturze 160°C . Obecność tego zanieczyszczenia może negatywnie wpływać na czystość fazową końcowego materiału, co z kolei może mieć konsekwencje dla jego właściwości i wydajności w potencjalnych zastosowaniach. Wyniki te podkreślają znaczenie precyzyjnej kontroli warunków syntezy, w tym czasu i temperatury, w celu optymalizacji czystości fazowej i struktury krystalicznej otrzymywanych materiałów CMTS.

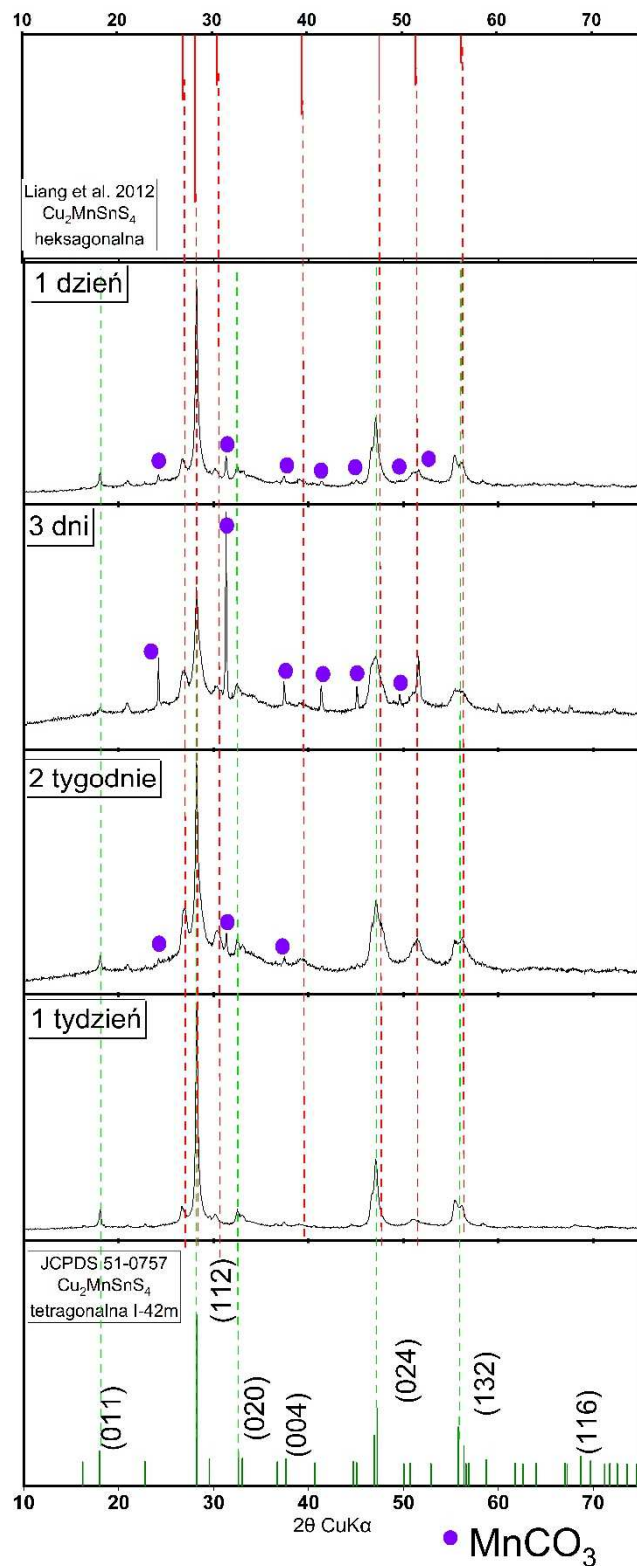


Figura 18. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe syntetycznego $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) uzyskanego w wyniku syntezy w różnym czasie (synteza hydrotermalna w temperaturze 195°C , $\text{EG}:\text{H}_2\text{O} = 7:1$). MnCO_3 (rodochrozyt) wykryto w produktach syntezy trwających jeden i trzy dni oraz w produkcie syntezy w obniżonej temperaturze (160°C przez dwa tygodnie).

Obrazy SEM przedstawione na Figurze 19 ilustrują morfologiczną ewolucję cząstek CMTS w zależności od czasu syntezy. Przy krótszych czasach syntezy, trwających od 1 do 3 dni, uzyskane cząstki mają jednolity, kulisty kształt o średnicach od 0,5 do 1 μm . Te mniejsze cząstki charakteryzują się wysokim stopniem jednorodności zarówno pod względem rozmiaru, jak i formy, co sugeruje kontrolowany proces nukleacji i wzrostu na początkowych etapach syntezy. Z kolei wydłużenie czasu syntezy do 1 - 2 tygodni prowadzi do powstawania większych mikrosfer o średnicach między 1 a 1,5 μm . Wzrost rozmiaru cząstek wskazuje na kontynuację procesu wzrostu w czasie, prawdopodobnie poprzez mechanizmy takie jak dojrzewanie Ostwalda lub agregacja. Zachowanie kulistej morfologii nawet w przypadku tych większych cząstek sugeruje, że warunki syntezy zapewniają pewien stopień kontroli nad kształtem cząstek przez cały wydłużony okres reakcji. W produktach syntez trwających 1 dzień, 3 dni oraz w próbkach dwutygodniowych zaobserwowano obecność dodatkowej fazy w postaci większych, izometrycznych kryształów. Wyniki analizy elementarnej metodą EDS (Fig. 20) potwierdzają, że skład tych kryształów odpowiada rhodochrozytowi (MnCO_3), co jest zgodne z wcześniejszymi wynikami analizy XRD. Te obserwacje dostarczają cennych informacji na temat związku pomiędzy czasem syntezy a właściwościami uzyskanych cząstek, co może być kluczowe dla dostosowania cząstek CMTS do konkretnych zastosowań.

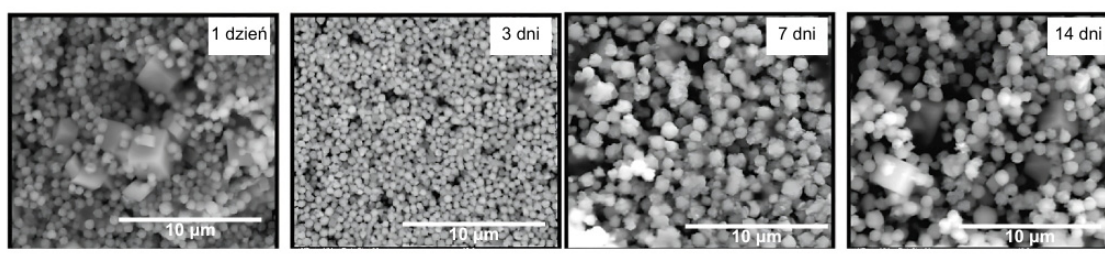


Figura 19. Obrazy SEM dla $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) uzyskane w różnych okresach syntezy. Wielkość cząstek zależy od czasu syntezy, a optymalny czas reakcji wynosi jeden tydzień.

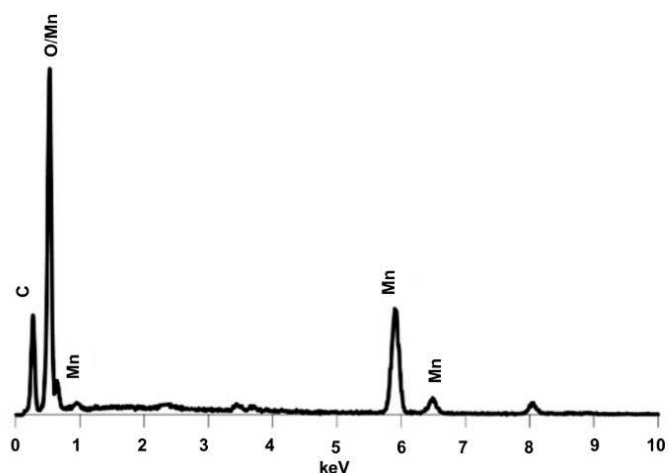


Figura 20. Widmo SEM/EDS przedstawiające skład pierwiastkowy rzadkich domieszek rodochrozytu (MnCO_3) znalezionych w produktach syntez CMTS trwających 1 dzień, 3 dni i 2 tygodnie.

5.3 Optymalizacja syntez względem źródła siarki

Prekursor siarki jest jednym z kluczowych elementów decydujących o powodzeniu syntezy związków z grupy Cu_2XSnS_4 (gdzie $\text{X} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}$). W strukturze krystalicznej siarka pełni rolę anionu koordynującego atomy miedzi, cyny oraz pierwiastka przejściowego X, a jej wprowadzenie w odpowiedniej postaci i stężeniu ma decydujący wpływ na formowanie się pożądanej struktury krystalicznej typu stanninu lub kesterytu [216]. Rodzaj użytego prekursora siarki bezpośrednio wpływa na mechanizm nukleacji i wzrostu kryształów. Prekursory organiczne, takie jak tiomocznik czy tioacetamid, podczas syntezy rozkładają się stopniowo, uwalniając jony siarczkowe w kontrolowany sposób, co może sprzyjać równomiernemu wzrostowi kryształów i ograniczać tworzenie się dużych aglomeratów. Natomiast prekursory nieorganiczne, takie jak siarczki metali lub siarka elementarna, charakteryzują się inną rozpuszczalnością i kinetyką uwalniania siarki, co może prowadzić do szybszej krystalizacji, ale także zwiększać ryzyko powstawania faz ubocznych, takich jak CuS , MnS czy FeS .

Podczas początkowych syntez zaobserwowano, że związek $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ może krystalizować w dwóch układach krystalograficznych: tetragonalnym i heksagonalnym [217]. To zjawisko jest szczególnie istotne, ponieważ rodzaj układu krystalograficznego wpływa na właściwości optyczne, elektryczne i fotokatalityczne materiału. Wybór prekursora siarki oraz warunki syntezy mogą sprzyjać stabilizacji jednego z tych układów

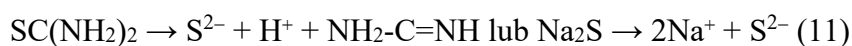
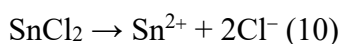
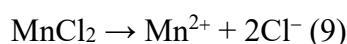
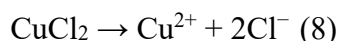
lub prowadzić do ich współwystępowania, co bezpośrednio wpływa na czystość fazową i potencjalne zastosowania otrzymanego materiału.

Wybór źródła siarki wpływa również na defektywność sieci krystalicznej, wielkość cząstek oraz stopień aglomeracji proszku. Nadmiar siarki lub jej zbyt gwałtowne uwalnianie może prowadzić do powstawania nadmiarowych centrów defektowych, które zmieniają poziomy energetyczne w przerwie wzbronionej, co w konsekwencji może obniżać wydajność fotokatalityczną lub fotowoltaiczną. Z kolei zbyt wolne dostarczanie siarki może skutkować niedostatecznym wysyceniem sieci krystalicznej i obecnością niedoreagowanych prekursorów metali [218].

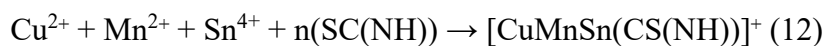
Porównano produkty syntezy mikrocząstek CMTS uzyskane z dwóch różnych źródeł siarki: organicznego (tiomocznik, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) i nieorganicznego (siarczek sodu, Na_2S). Celem tego porównania była ocena wpływu rodzaju prekursora siarki na przebieg reakcji, skład fazowy, morfologię cząstek oraz czystość produktów końcowych, przy zachowaniu identycznych warunków procesu i stosunku molowego $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$. Przygotowano roztwory zawierające sole metali oraz siarczek sodu, stanowiący źródło siarki. Do syntezy każdej próbki użyto 1 mmol chlorku miedzi(II) dwuwodnego, 0,5 mmol chlorku cyny(IV) pięciowodnego, po 0,5 mmol chlorku żelaza(II) czterowodnego i chlorku manganu(II) czterowodnego, rozpuszczone w 12 mL wody z dodatkiem 84 mL glikolu etylenowego (EG). Następnie dodawano odpowiedni prekursor siarki - 2,5 mM tiomocznika $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ lub 2,5 mM $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - oraz 1,68 g PVP, który pełnił rolę surfaktantu zapobiegającego aglomeracji cząstek.

Mieszaninę (ok. 96 mL) umieszczano w teflonowych autoklawach i poddawano obróbce solvotermalnej w temperaturze 190°C przez 7 dni. Otrzymane produkty płukano wodą i acetonem, odwirowywano, a następnie suszono w temperaturze 60°C . W dalszej części pracy próbki określano jako CMTS_Tu (synteza z tiomocznika) i CMTS_Na₂S (synteza z siarczku sodu).

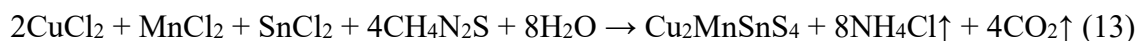
Mechanizm powstawania CMTS w obu przypadkach rozpoczyna się od rozpuszczenia chlorków metali i źródła siarki w rozpuszczalniku:



Dla tiomocznika proces obejmuje dodatkowo tworzenie kompleksu metal-tiomocznik:



Całkowite równania reakcji przyjmują postać:



Na Figurze 21 zaprezentowano dyfraktogram rentgenowski mikrocząstek $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, które uzyskano przy użyciu Na_2S jako prekursora siarki (CMTS_ Na_2S). Otrzymana krzywa dyfrakcyjna wykazuje doskonałą zgodność ze standardowym wzorcem $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (karta JCPDS nr 51-0757) i odpowiada strukturze tetragonalnej typu stanninu. Można zauważyć trzy główne refleksy przy $2\theta = 28,22^\circ$, $47,1^\circ$ oraz $55,9^\circ$, które odpowiadają odpowiednio płaszczyznom sieciowym (112), (220) i (312). Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi tetragonalnej odmiany krystalograficznej Cu_2MnSnSC [215]. Dodatkowo stwierdzono obecność niewielkich ilości $\text{MnSn}(\text{OH})_6$, syntetycznego odpowiednika wicmannitu, co objawia się pikiem dyfrakcyjnym w okolicy $2\theta = 22^\circ$. Faza ta powstaje w wyniku wytrącenia nadmiaru reagentów podczas syntezy, a zanieczyszczenie to można łatwo usunąć poprzez płukanie produktu roztworem HCl [219]. Dopasowanie krzywej modelowej otrzymanej metodą Rietvelda dla próbki CMTS_ Na_2S (Fig. 21) potwierdziło obecność struktury tetragonalnej $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ z niewielką domieszką $\text{MnSn}(\text{OH})_6$.

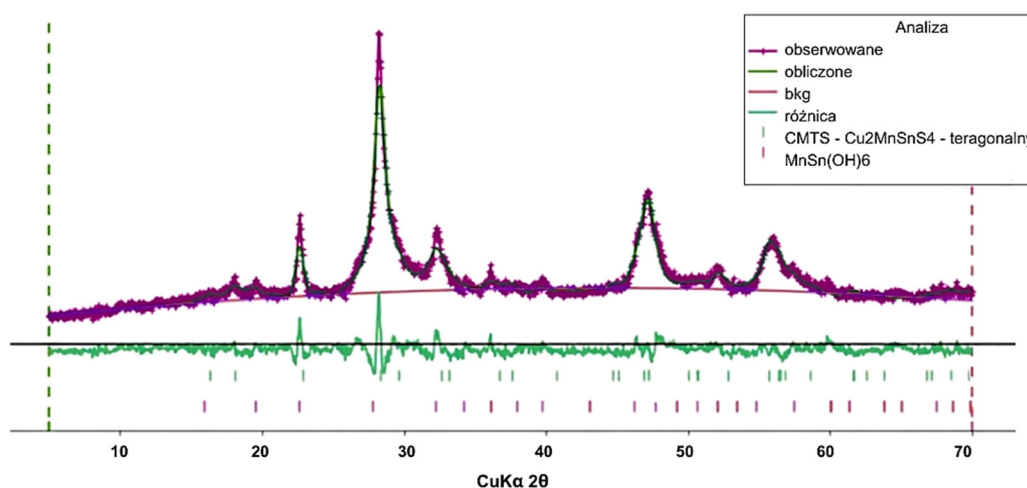


Figura 21. Dyfraktogram rentgenowski produktu syntezy $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ z użyciem Na_2S (CMTS_ Na_2S) jako prekursora siarki wraz z dopasowaniem metodą Rietvelda krzywej modelowej reprezentującej tetragonalną formę $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ z niewielką domieszką $\text{MnSn}(\text{OH})_6$.

W przeciwieństwie do próbek uzyskanych przy użyciu Na_2S , związek $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ zsyntezowany z tiomocznikiem (Tu) jako prekursorem siarki (CMTS_Tu) wykazał zupełnie odmienny obraz dyfrakcyjny (Fig. 22). Oprócz trzech refleksów charakterystycznych dla struktury tetragonalnej, wcześniej opisanych, zaobserwowano również piki przy $2\theta = 26,7^\circ$, $30,3^\circ$, $39,5^\circ$ oraz $51,1^\circ$, które odpowiadają płaszczyznom sieciowym (100), (101), (102) i (103) struktury heksagonalnej [214]. Warto zauważyć, że podobnie jak w przypadku odmiany tetragonalnej, struktura heksagonalna posiada także piki w rejonach $28,2^\circ$, $47,1^\circ$ i $56,4^\circ$, które można przypisać odpowiednio płaszczyznom (112), (220) i (312) fazy tetragonalnej lub (002), (230) i (232) fazy heksagonalnej. Jednakże obecność słabych refleksów w rejonach $18,1^\circ$ i $32,5^\circ$, charakterystycznych wyłącznie dla płaszczyzn (101) i (200) w strukturze tetragonalnej, potwierdza udział tej fazy w materiale CMTS_Tu (standard JCPDS 51-0757). Ostatecznie stwierdzono, że otrzymany związek posiada strukturę mieszaną, składającą się z fazy tetragonalnej i heksagonalnej. Analiza metodą Rietvelda wykazała, że próbka zawierała 62% wag. fazy tetragonalnej oraz 38% wag. fazy heksagonalnej.

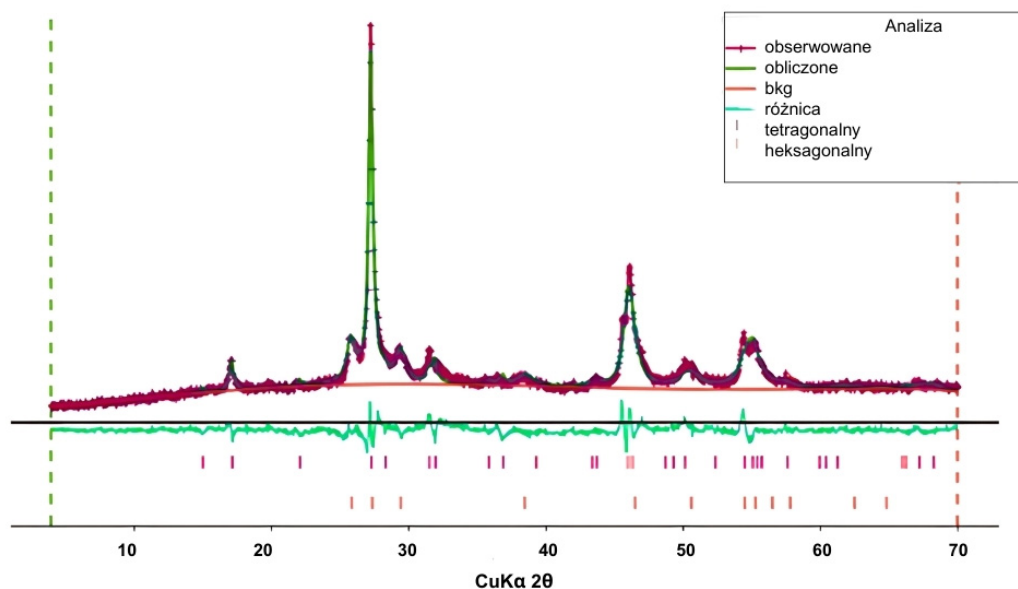


Figura 22. Dyfraktogram rentgenowski produktu syntezy $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ z użyciem tiomocznika (CMTS_Tu) jako prekursora siarki wraz z dopasowaniem metodą Rietvelda krzywej modelowej reprezentującej mieszaninę 62% wag. formy tetragonalnej i 38% wag formy heksagonalnej.

Morfologię i rozmiary cząstek mikrometrycznych $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, uzyskanych różnymi metodami syntezy, scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Obrazy próbek CMTS_Tu przedstawiono na Figurze 23. Mikrosfery CMTS_Tu miały kulisty kształt z wyraźnie zaznaczonymi ostrymi krawędziami, a ich średnia wielkość wynosiła 1-1,5 μm . Warto podkreślić, że wszystkie aglomeraty mikrosfer CMTS_Tu charakteryzowały się w dużej mierze monodispersyjnym rozkładem wielkości. Analiza przekrojów ujawniła, że mikrosfery mają strukturę koncentryczną, zbudowaną z dwóch wyraźnych stref: obrzeża i rdzenia. Zewnętrzna część (obrzeże) składała się z drobnych, dobrze zdefiniowanych kryształów, podczas gdy część wewnętrzna (rdzeń) była znacznie bardziej jednorodna. Dla porównania, krystaliny CMTS_Na₂S miały nieregularny, płytkowy kształt z ostrymi krawędziami i nie tworzyły sferycznych aglomeratów (Fig. 24). Średnica cząstek wynosiła około 0,5-1 μm , a rozkład wielkości cząstek był znacznie bardziej polidispersyjny niż w przypadku CMTS_Tu.

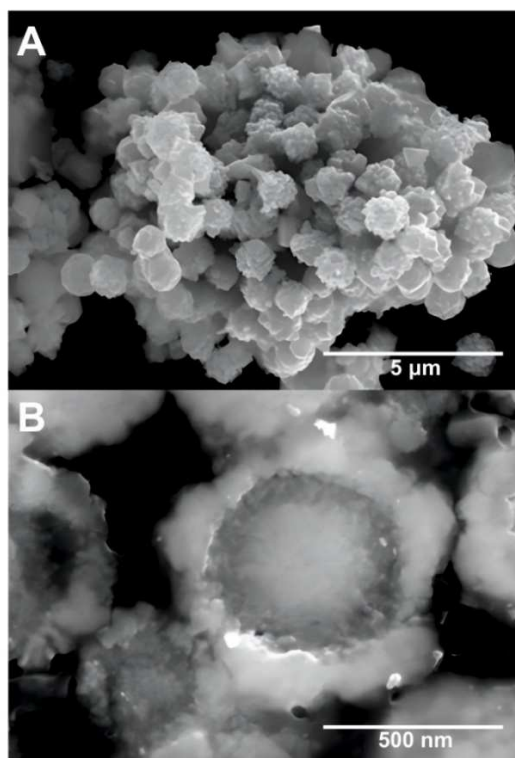


Figura 23. A – agregat mikrosfer CMTS_Tu (obraz SEM/BSE). B – koncentryczna nanostruktura wewnętrzna pojedynczej mikrosfery widoczna na wypolerowanym przekroju (obraz SEM/BSE).

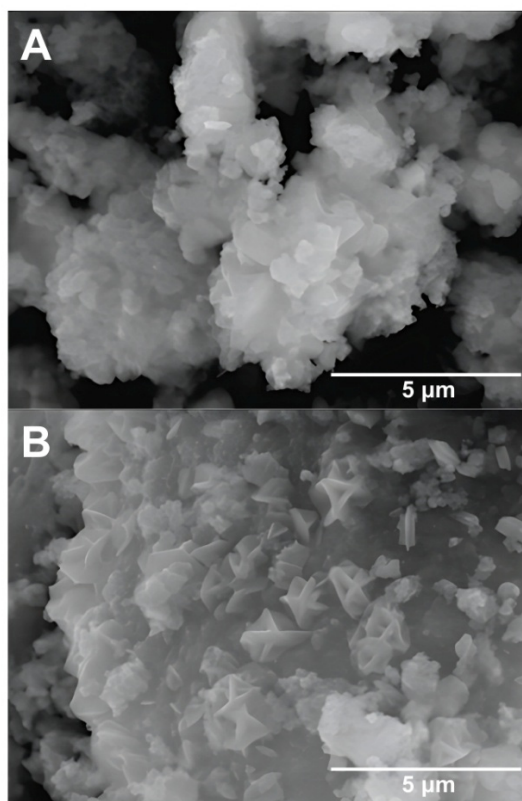
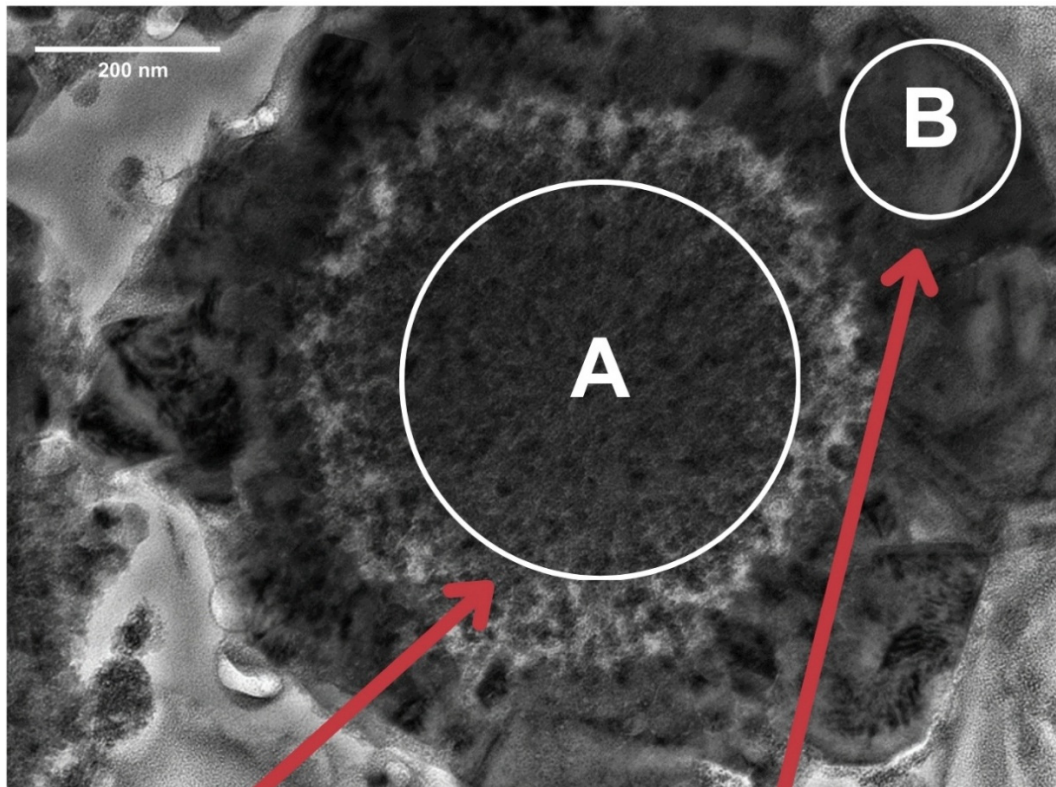


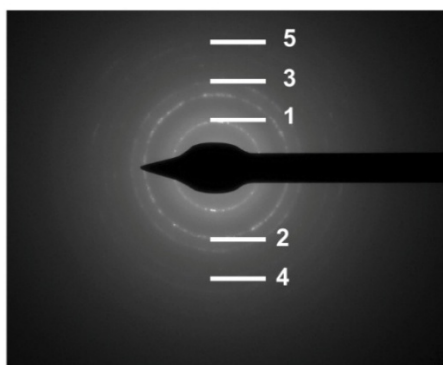
Figura 24. Obrazy SEM próbki CMTS_Na₂S przedstawiające powierzchnie agregatów cząstek w proszku.

Na Figurze 25 przedstawiono obraz TEM pojedynczej mikrosfery uzyskanej w wyniku syntezy metodą CMTS_Tu. Podobnie jak na obrazach SEM, widoczna była koncentryczna struktura składająca się z obwódki i rdzenia. Grubość warstwy zewnętrznej (skorupy) wynosiła około 100-200 nm, a średnica rdzenia wynosiła 600 nm. Obszar dyfrakcji elektronowe (TEM/SAED) w centralnej części mikrosfery przedstawiono na Figurze 25A. Obecność zestawu wyraźnych pierścieni dyfrakcyjnych świadczyła o dobrej krystaliczności materiału. Porównanie określonych i symulowanych odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} dla płaszczyzn sieci o indeksach Millera (101), (103), (004), (105) oraz (213) wskazywało na strukturę heksagonalną. Na warstwie zewnętrznej wykonano analizę TKD (ang. *Transmission Kikuchi Diffraction*), uzyskując wyraźny i ostry obraz linii Kikuchiego, co świadczyło o dobrej krystaliczności materiału (Fig. 25B). Każda linia Kikuchiego była związana z dyfrakcją Bragga od pojedynczego zestawu płaszczyzn sieci i mogła być oznaczona tymi samymi indeksami Millera, które stosowano do identyfikacji punktów dyfrakcyjnych. Widoczna była duża liczba pasm, zgodna ze strukturą tetragonalną, co w porównaniu z wzorcem symulowanym jasno

wskazywało, że warstwa zewnętrzna zbudowana była z fazy o strukturze tetragonalnej. Stwierdzenie współwystępowania CMTS o strukturach tetragonalnej i heksagonalnej w produkcie syntezy CMTS_Tu było zgodne z wynikami analizy XRD przedstawionymi powyżej. Szczegółowe dane krystalograficzne i współrzędne atomowe zarówno dla struktur tetragonalnej (typu blendy cynkowej), jak i heksagonalnej (typu wurcytowego) $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ zostały podane w [215].

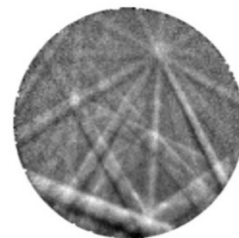


A struktura heksagonalna



	D_{hkl} zmierzone	D_{hkl} wzorzec	Wskaźniki Millera
1	2,9(3)	2,929	101 & 10-1
2	1,8(0)	1,776	103 & 10-3
3	1,5(3)	1,579	004 & 00-4
4	1,1(6)	1,180	105 & 10-5
5	1,0(3)	1,075	213 & 21-3

B struktura tetragonalna
zmierzone



wzorzec

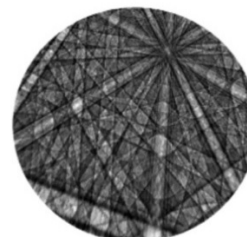


Figura 25. Obraz TEM koncentrycznej struktury pojedynczej mikrosfery CMTS_Tu. A - Obraz dyfrakcyjny TEM/SAED uzyskany w jądrze sferycznej mikrosfery porównany z symulowanym wzorcem wskazuje na strukturę heksagonalną. B – linie dyfrakcyjne Kikuchi’ego uzyskane w wyniku dyfrakcji elektronów (EBSD) w warstwie zewnętrznej mikrocząstki porównane z wzorcami symulowanymi wskazują na strukturę tetragonalną.

Widma Ramana dla CMTS_Tu i CMTS_Na₂S wykazywały podobieństwa (Figura 26). Główne pasmo zaobserwowano przy długości fali około $\sim 330\text{ cm}^{-1}$, które odpowiada wibracjom anionu siarki S wokół kationów Sn. Drgania przy długości fali około $\sim 290\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom anionu siarki S wokół kationu miedzi Cu. Dekonwolucja widma CMTS_Tu na krzywe Lorentza ujawniła dodatkowe, mniej intensywne pasmo przy długości fali 352 cm^{-1} , co było zgodne z częstotliwościami drgań pasm podawanymi w literaturze dla tego związku [220]. W widmach zaobserwowano również rozszczepienie głównego pasma na 323 i 334 cm^{-1} , co było zgodne z wynikami analiz XRD dla tego związku. Rozszczepienie głównego pasma świadczy o istnieniu różnych typów wiązań między jonami, determinującymi różne struktury. Główne pasmo Ramana dla struktury stanninowej CZTS pojawia się w zakresie $330\text{-}339\text{ cm}^{-1}$, co jest zgodne z wartościami podawanymi dla związków CZTS syntetyzowanych w formie cienkich warstw i kryształów. Natomiast pasma w zakresie $320\text{-}334\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają strukturze wurcytowej [221].

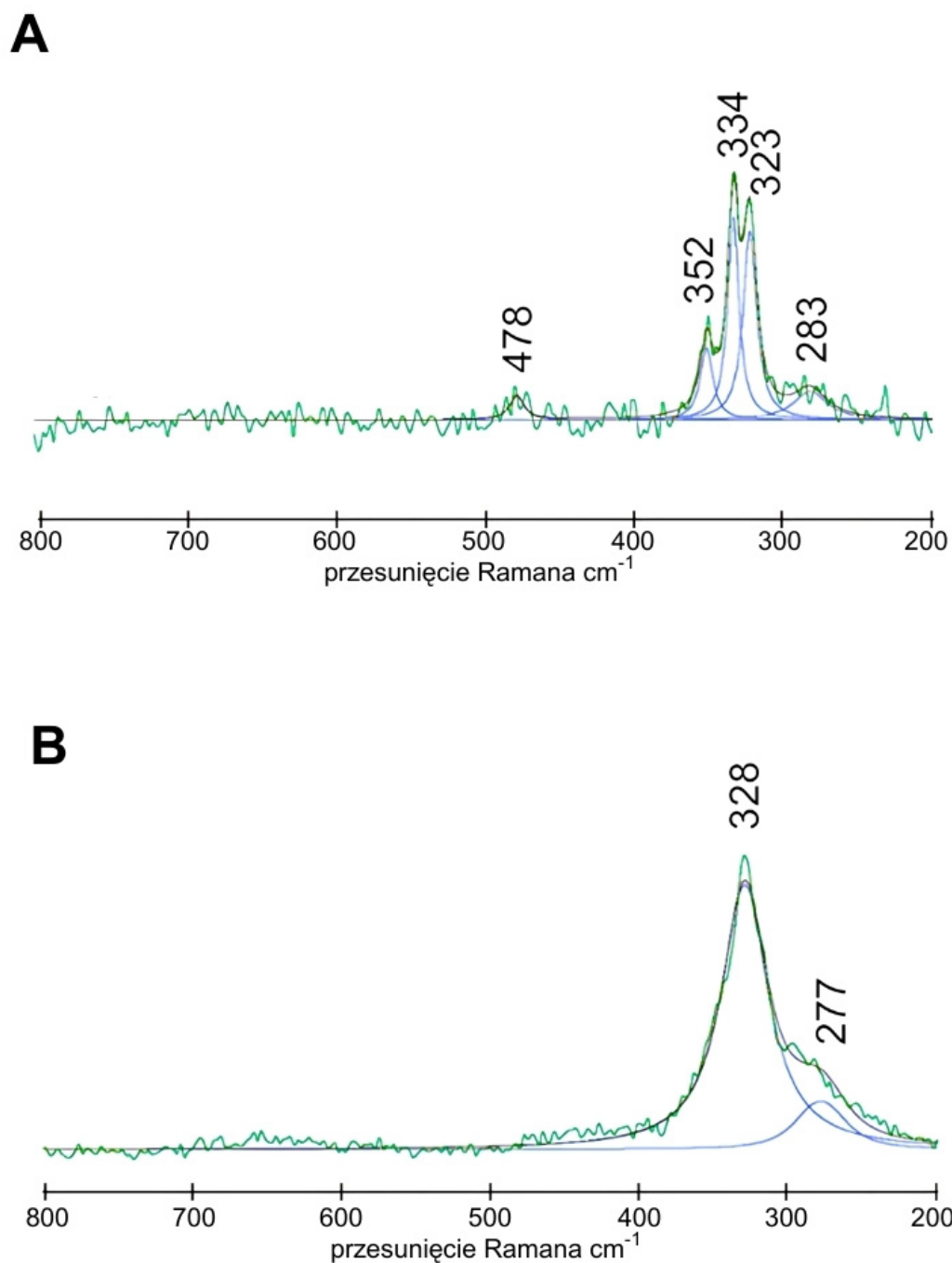


Figura 26. Widma Ramana CMTS_Tu (A) i CMTS_Na₂S (B). Główne pasmo drgań od S występuje przy $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$.

Podsumowując, przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały istotny wpływ rodzaju prekursora siarki na morfologię oraz strukturę krystaliczną cząstek $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ otrzymywanych metodą solvotermalną. Zastosowanie tiomocznika jako źródła siarki

prowarziło do powstania mikrosfer o strukturze mieszanej, z heksagonalnym rdzeniem otoczonym tetragonalnym obrzeżem, co świadczy o etapowym mechanizmie krystalizacji. Natomiast wykorzystanie Na_2S skutkowało formowaniem drobnokrystalicznego materiału o jednorodnej, tetragonalnej strukturze, bez tworzenia mikrosfer. Wyniki te potwierdzają zależność pomiędzy szybkością reakcji chemicznej a typem powstającej fazy krystalicznej - szybsza reakcja sprzyja formowaniu struktury heksagonalnej, a wolniejsza - tetragonalnej. Prezentowana metoda syntezy umożliwia kontrolę właściwości materiału na poziomie strukturalnym i morfologicznym, eliminując jednocześnie konieczność stosowania dodatkowych, energochłonnych procesów modyfikacji struktury, co stanowi istotne usprawnienie z punktu widzenia praktycznych zastosowań tych zaawansowanych katalizatorów. Do dalszych syntez wybrano metodę z zastosowaniem Na_2S przy stosunku EG- H_2O 7:1 i czasie syntezy wynoszącym jeden tydzień, ponieważ produkty otrzymywane w tej procedurze charakteryzowały się najwyższą czystością, jednorodnością pod względem strukturalnym oraz najlepszą krystalicznością. Jednolite cząstki o stabilnej, tetragonalnej strukturze stanowiły korzystny punkt wyjścia do dalszych badań nad właściwościami katalitycznymi i praktycznymi zastosowaniami materiału.

5.4 Charakterystyka szeregu $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ otrzymanego w warunkach optymalnych

Poprzednie badania wykazały, że kluczowym czynnikiem determinującym fazę i czystość fazową $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS), jak również innych związków z grupy Cu_2XSnS_4 , jest wybór prekursora siarki oraz warunki syntezy. Kontrola reaktywności poszczególnych jonów metali oraz ich interakcji z prekursorem siarki umożliwia precyzyjne sterowanie morfologią i strukturą krystaliczną końcowego produktu, co przekłada się na jego właściwości optoelektroniczne i fotokatalityczne. W tym podrozdziale przedstawiono syntezę serii związków Cu_2XSnS_4 ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}$ oraz ich mieszaniny), przeprowadzoną w optymalnych, wcześniej ustalonych warunkach, które zapewniają wysoką czystość fazową i powtarzalność morfologii. Celem jest kompleksowa charakterystyka strukturalna i morfologiczna tych materiałów oraz ocena ich potencjału w zastosowaniach fotokatalitycznych. Dodatkowo, analiza wpływu częściowej substytucji Mn przez Fe na właściwości strukturalne i powierzchniowe ma na celu wskazanie członu szeregu o optymalnym składzie dla zwiększenia efektywności aktywności fotokatalitycznej.

Analiza XRD jednoznacznie potwierdza skuteczność opracowanej metody w uzyskiwaniu jednofazowych, dobrze skrytalizowanych próbek o wysokiej czystości strukturalnej. Krzywe dyfrakcyjne dla szeregu $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ (CFMSTS) przedstawione na Figurze 27 dowodzą, że wszystkie próbki CMFSTS są jednofazowe, a wyraźnie zdefiniowane refleksy wskazują na wysoką krystaliczność i jednorodność materiału. Dyfraktogram próbki CMSTS (Fe0Mn1) wykazuje wyraźne maksima przy $17,83^\circ$, $28,02^\circ$, $32,42^\circ$, $33,10^\circ$, $46,95^\circ$, $55,40^\circ$ i $55,91^\circ$, odpowiadające płaszczyznom (011), (112), (020), (004), (024), (132) i (116), zgodnym z tetragonalną strukturą (karta ICSD nr 98-041-5454). Analogicznie, dla CFSTS (Fe1Mn0) widoczne są refleksy przy kątach $18,21^\circ$, $28,83^\circ$, $33,46^\circ$, $34,17^\circ$, $48,03^\circ$, $56,84^\circ$ i $57,23^\circ$, które odpowiadają tym samym płaszczyznom charakterystycznym dla struktury tetragonalnej, zgodnie z kartą ICSD nr 98-062-7358. Niewielkie przesunięcia pików CFSTS w kierunku większych kątów w porównaniu z wzorcem mogą wynikać nie tylko z drobnych niedokładności pomiarowych, ale także z efektów strukturalnych, takich jak naprężenia sieciowe czy redystrybucja kationów w wyniku podstawienia Fe/Mn. Różnica w promieniach jonowych Fe^{2+} (0,77 Å) i Mn^{2+} (0,80 Å) może prowadzić do subtelnych deformacji sieci krystalicznej, co skutkuje systematycznymi przesunięciami refleksów, typowymi dla układów roztworów stałych i odzwierciedlającymi wewnętrzne zmiany w strukturze oraz krystaliczności. Analiza potwierdza obecność struktury typu stanninu (ST) w układzie tetragonalnym, grupa przestrzenna $I\bar{4}2m$ ($Z = 2$), charakterystycznej zarówno dla CFSTS, jak i CMSTS, wywodzącej się ze struktury typu sfalerytu, przy czym różnice wynikają z rozmieszczenia kationów w warstwach.

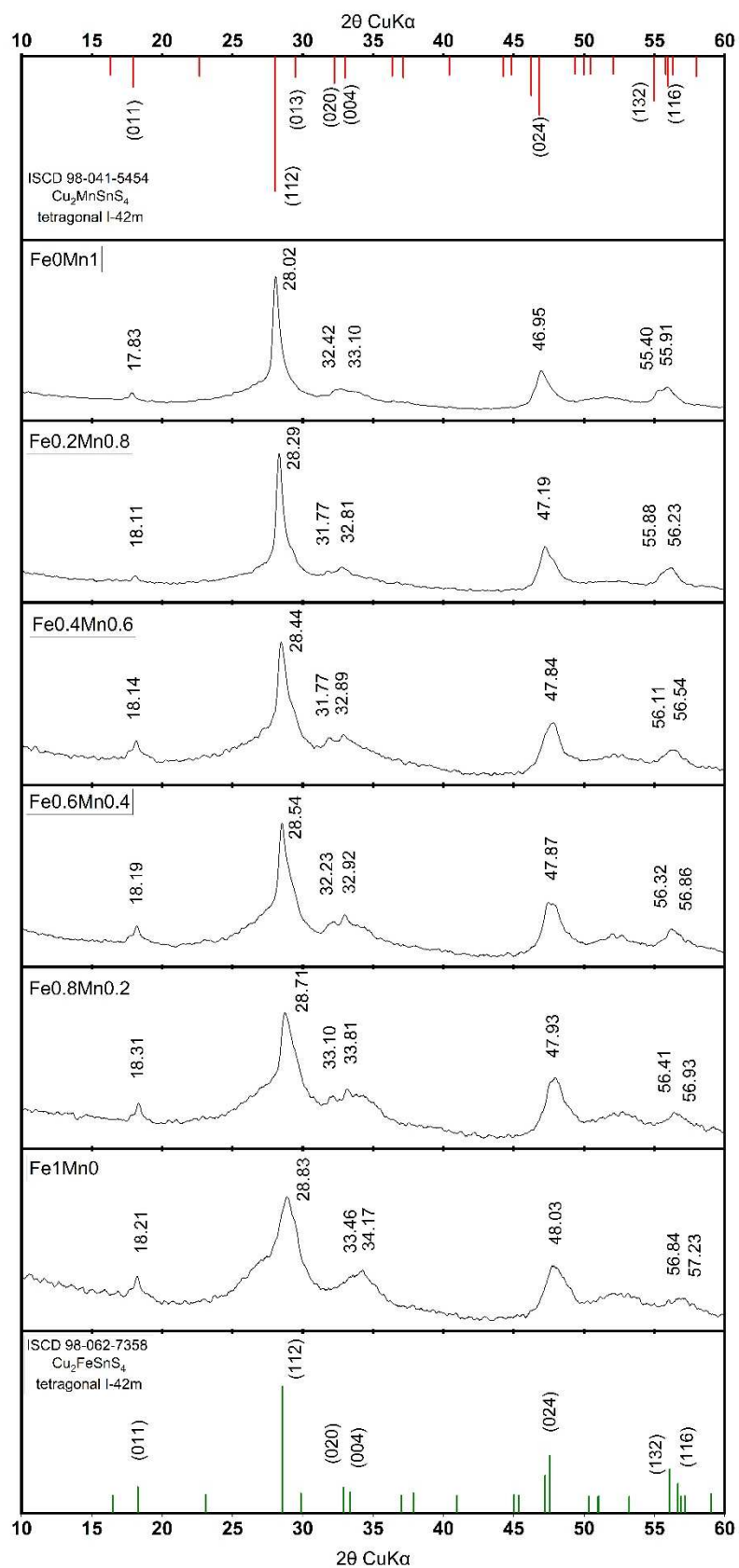


Figura 27. Dyfraktogramy serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ oraz linie wzorcowe dla członów końcowych szeregu.

Analiza przedstawiona na Figurze 28 ujawnia, że w proszkach CFMSTs o składach w zakresie $0 \leq x \leq 1$ refleks (112) na dyfraktogramach XRD przesuwają się nieznacznie w stronę wyższych kątów 2θ wraz ze wzrostem udziału Fe w strukturze. Zjawisko to można powiązać z różnicą w rozmiarach jonów Fe^{2+} (0,77 Å) i Mn^{2+} (0,80 Å), co prowadzi do ich odmiennego rozmieszczenia w węzłach sieci krystalicznej. Podobne zależności odnotowano również w literaturze [222] [223] [224]. Dodatkowo, obserwuje się sukcesywne poszerzanie tego pików w miarę zwiększania zawartości Fe, co świadczy o obniżeniu stopnia uporządkowania krystalicznego. Można zatem przypuszczać, że większy udział Mn sprzyja rozrostowi kryształów i ograniczaniu liczby defektów strukturalnych.

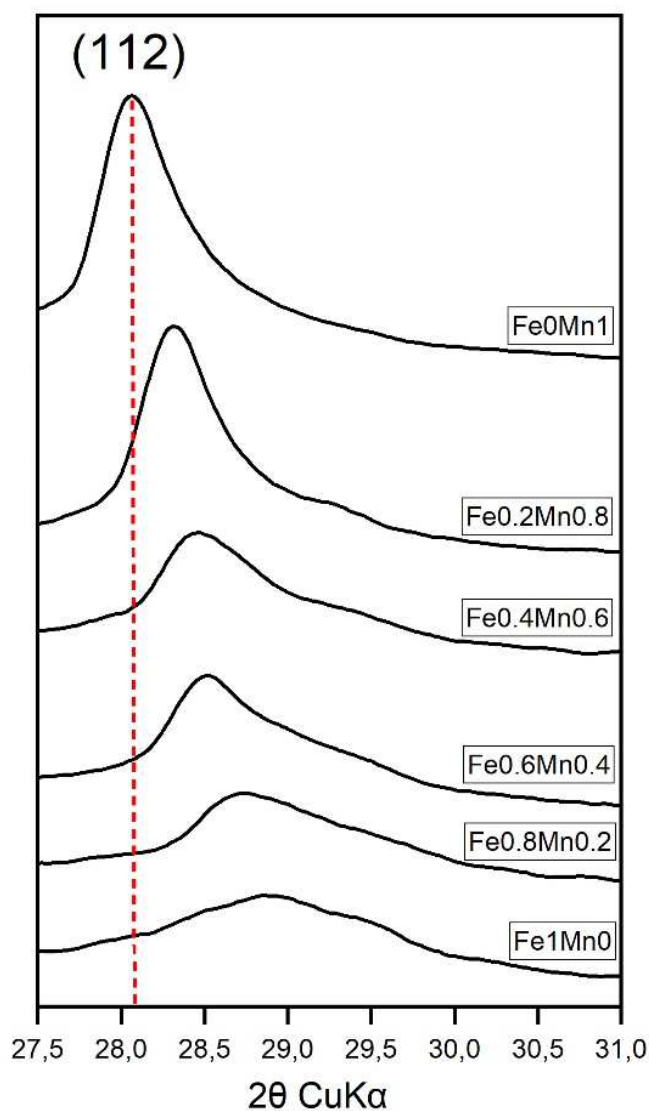


Figura 28. Systematyczne przesunięcie i poszerzenie pików (112) XRD w szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ wraz ze wzrostem zawartości Fe.

Aby ocenić wpływ zmiennej zawartości manganu na strukturę proszków CFMTS, dla każdej z badanych próbek określono parametry sieciowe a i c , objętość komórki elementarnej V oraz współczynnik deformacji $\eta = c/2a$. Wyniki te zostały przedstawione na Figurze 29 i zestawione w tabeli 3. W miarę zwiększania zawartości żelaza kosztem manganu w szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ obserwuje się systematyczne zmiany parametrów sieci krystalicznej, będące bezpośrednią konsekwencją różnicy promieni jonowych pomiędzy Fe^{2+} i Mn^{2+} . Zgodnie z prawem Vegarda, stopniowe zastępowanie Mn^{2+} mniejszym jonem Fe^{2+} prowadzi do niewielkiego, lecz wyraźnego i systematycznego zmniejszenia zarówno parametru a , jak i objętości komórki elementarnej, przy jedynie nieznacznych zmianach parametru c (Fig. 29). Zmniejszenie udziału Mn prowadzi do stopniowego obniżenia wartości a , c oraz V . Taki monotoniczny trend wskazuje na zachowanie stabilności fazy stanninowej w pełnym zakresie składu. Niewielkie odstępstwa od idealnej zależności można przypisać różnicom w stopniu krystaliczności poszczególnych próbek oraz możliwym błędom pomiarowym. Wyniki wskazują również na to, że proces substytucji bardziej wpływa na płaszczyzny równoległe do osi a niż na rozciągnięcie komórki wzdłuż osi c . Takie anizotropowe zachowanie sieci jest typowe dla tetragonalnych układów stanninowych i może wynikać z lokalnych efektów relaksacji oraz reorganizacji kationów w warstwach. Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają zachowanie ciągłości struktury stanninowej w całym badanym zakresie składu, co dowodzi wysokiej stabilności układu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ oraz skuteczności opracowanej, zoptymalizowanej procedury syntezy.

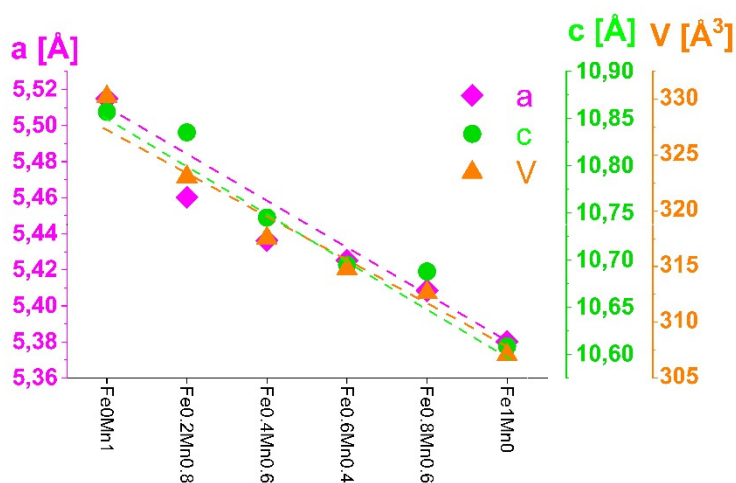


Figura 29. Zmienność parametrów sieciowych a , c i objętości komórki elementarnej V dla szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

Badania dyfrakcyjne wykazały, że zastąpienie manganu jonami żelaza w serii CFMTS nie prowadzi do zauważalnych modyfikacji w jednostkach tetraedrycznych, co sugeruje zachowanie pierwotnej geometrii sieci krystalicznej. Potwierdzają to obliczone wartości parametru deformacji $\eta = c/2a$ (Tabela 1), który jest jednym z kryteriów różnicowania struktur kesterytu i stanninu. Dane literaturowe wskazują, że dla kesterytu CZTS parametr ten osiąga wartości równe lub nieznacznie przekraczające 1,0000, natomiast dla stanninu, reprezentowanego między innymi przez CFMTS, konsekwentnie pozostaje poniżej tego progu [225] [226]. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy dla serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ są w pełni zgodne z wcześniejszymi doniesieniami dotyczącymi struktury stanninu [227] [225], jednoznacznie potwierdzając jej zachowanie w całym badanym zakresie stosunku $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe})$.

Tabela 1. Parametry komórki elementarnej (a, c), objętość komórki elementarnej (V) oraz parametr deformacji (η) dla serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

PRÓBKA	$2\theta_{112}(^\circ)$	A(Å)	C(Å)	V(Å ³)	$\eta=C/2A$
Fe0Mn1	28,02	5,5149	10,8571	330,21	0,9843
Fe0.2Mn0.8	28,29	5,4602	10,8354	323,04	0,9922
Fe0.4Mn0.6	28,44	5,4363	10,7451	317,55	0,9883
Fe0.6Mn0.4	28,54	5,4251	10,6951	314,78	0,9857
Fe0.8Mn0.2	28,71	5,4084	10,6879	312,63	0,9881
Fe1Mn0	28,83	5,3801	10,6086	307,07	0,9859

Morfologię i charakterystykę powierzchni CFMTS analizowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Jak przedstawiono na Figurze 30, materiał składał się z jednorodnych, wielocząsteczkowych agregatów o nieregularnym, kulistym kształcie. Cząstki wykazują anhedralną morfologię, z minimalnie wyraźnymi powierzchniami krystalicznymi. Można zaobserwować, że cząstki charakteryzują się nieregularnymi powierzchniami. Cechy te sugerują, że syntezowane cząstki prawdopodobnie powstały w wyniku agregacji mniejszych cząstek o rozmiarach nanometrycznych. Taka agregacja może przyczyniać się do obserwowanych właściwości teksturalnych i morfologicznych, potencjalnie wpływając na właściwości i funkcjonalność materiału w różnych zastosowaniach.

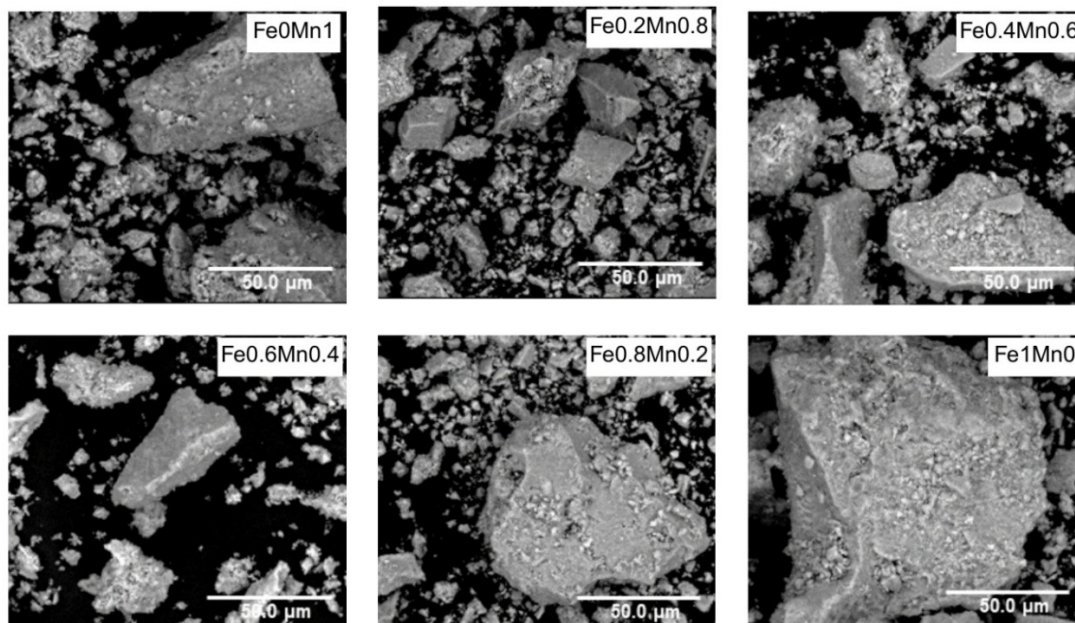


Figura 30. Obrazy SEM dla $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

Skład pierwiastkowy zsyntezowanych proszków $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ został zbadany przy użyciu spektroskopii z dyspersją energii (SEM/EDS). Odpowiednie widma EDS (Fig. 31) oraz oszacowany na tej podstawie procentowy udział atomowy (Tab. 2) potwierdzają obecność wszystkich sześciu pierwiastków składowych, a ich skład jest zbliżony do wartości teoretycznych. We wszystkich próbkach wykryto niewielki pas emisyjny w okolicy 1,7 keV, który przypisano podłożu węglowemu użytemu do podtrzymania próbek podczas analizy SEM-EDS. Zmierzony stosunek $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe})$ maleje wraz z domieszkowaniem żelaza, pozostając zgodny z teoretycznym stosunkiem wyjściowym, co potwierdza skuteczną substytucję Fe na Mn w strukturze CMFTS. Wyniki te wskazują, że skład syntezy może być precyzyjnie kontrolowany poprzez odpowiednie dostosowanie warunków eksperymentalnych.

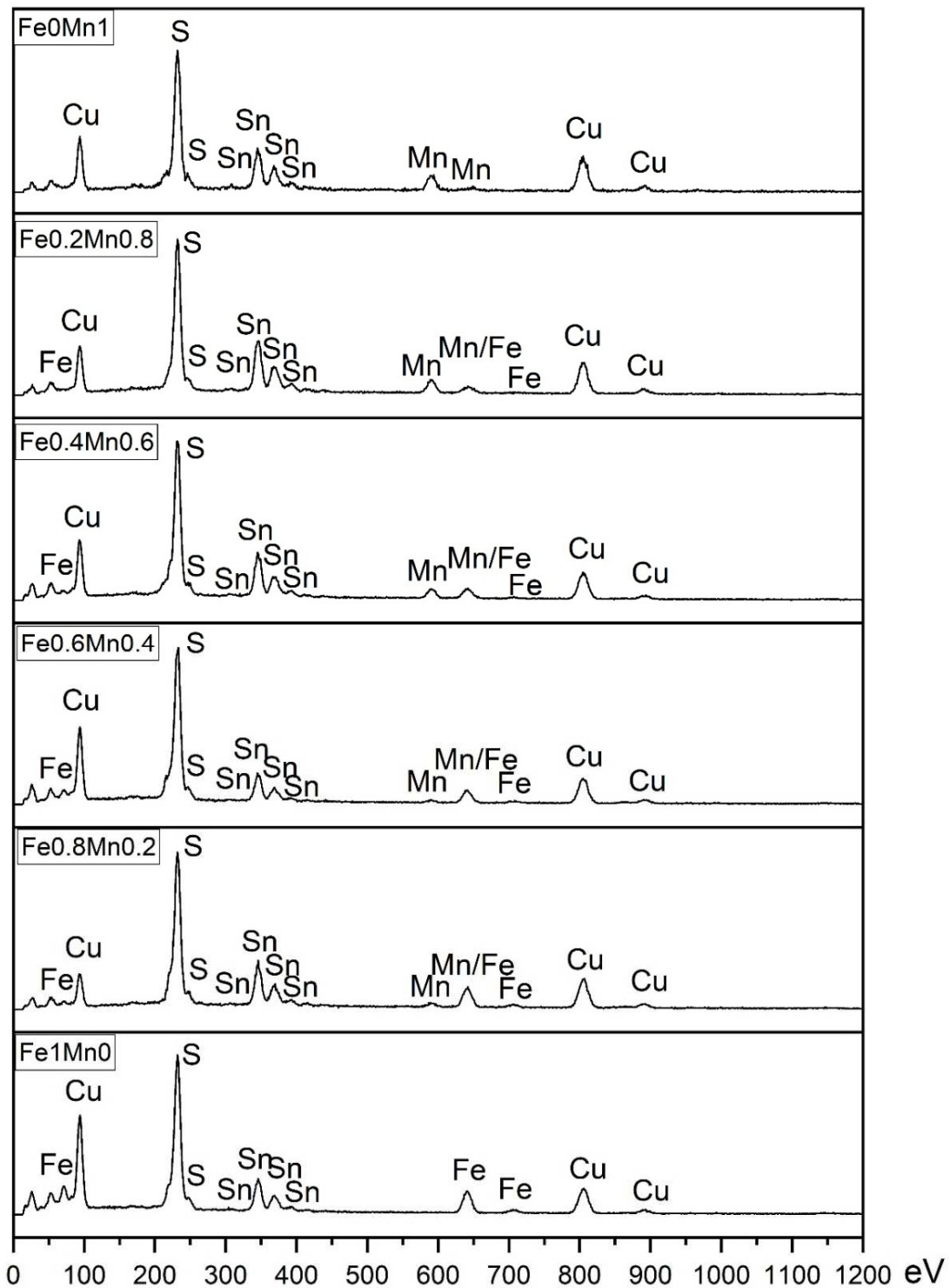


Figura 31. Widma EDS szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

Wcześniejsze badania dotyczące zależności właściwości fizycznych diselenku miedziowo-indowego oraz diselenku miedziowo-indowo-galowego od stosunków Cu/In i Cu/(In + Ga) podkreślają znaczenie stechiometrii wyrażonej stosunkiem Cu/(Fe + Mn + Sn), który jest kluczowy dla dostosowywania właściwości CFMTS do określonych zastosowań urządzeń [228] [229] [230] [231]. Niewielkie odchylenia od stechiometrii w próbkach CMFTS mogą wynikać z dwóch głównych czynników: obecności faz wtórnych oraz wysokiego stężenia defektów własnych lub klastrów defektów. Zazwyczaj składniki Cu_2XSnS_4 ubogie w miedź ($\text{Cu}/(\text{X} + \text{Sn}) \approx 0,8$) prowadzą do powstawania wakansów miedzi (V_{Cu}), które pełnią rolę płytkich akceptorów, tym samym zwiększając koncentrację nośników i poprawiając przewodnictwo warstwy absorbującej [232]. W analizowanych próbkach stosunek Cu/(Fe + Mn + Sn) mieści się w zakresie od 0,81 do 0,89, co jest zgodne z wartościami literaturowymi wskazującymi, że optymalne właściwości Cu_2XSnS_4 uzyskuje się dla stosunku Cu/(X + Sn) pomiędzy 0,75 a 1,0 [233]. Te odchylenia od idealnej stechiometrii nie tylko sprzyjają przewodnictwu typu p, ale mogą również wpływać na rozmycie pasma, rekombinację wywołaną defektami oraz transport ładunku. Jednak nadmierne odchylenie - szczególnie znaczny niedobór lub nadmiar miedzi - może prowadzić do niepożądanych faz wtórnych (np. Cu_{2-x}S , SnS), które pogarszają właściwości optoelektroniczne. Biorąc pod uwagę, że próbki wykazują odpowiedni stosunek Cu/(Fe + Mn + Sn), stanowią one obiecujący materiał do dalszych badań nad zastosowaniami fotokatalitycznymi i fotowoltaicznymi. Co istotne, w próbkach o stosunku Cu/(Fe + Mn + Sn) do 0,89 nie wykryto faz wtórnych, co zostało potwierdzone zarówno przez XRD, jak i spektroskopię Ramana, wskazując na czystość fazową w całym badanym zakresie. Jednak literatura wskazuje, że przekroczenie tego stosunku (np. $>0,9$) może prowadzić do powstawania faz wtórnych bogatych w miedź, takich jak Cu_{2-x}S lub SnS, które są szkodliwe dla długoterminowej stabilności i wydajności fotokatalitycznej z powodu zwiększonej rekombinacji nośników oraz obniżonej integralności strukturalnej. Nasze wyniki sugerują, że utrzymanie stosunku Cu/(Fe + Mn + Sn) poniżej $\sim 0,89$ jest kluczowe dla zachowania czystości fazowej i osiągnięcia optymalnej wydajności fotokatalitycznej.

Tabela 2. Skład chemiczny (% wag.) szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ określony metodą analizy SEM/EDS.

Skład założony	Cu	Mn	Fe	Sn	S	Skład zmierzony		
						$\frac{\text{Cu}}{\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Sn}}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Mn} + \text{Fe}}$	
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	33.10	10.65		26.70	29.56	0.89	1.00	$\text{Cu}_{2.26}\text{Mn}_{0.84}\text{Sn}_{0.98}\text{S}_4$
$\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{SnS}_4$	32.14	9.32	2.54	26.18	28.84	0.81	0.73	$\text{Cu}_{2.17}(\text{Fe}_{0.20}\text{Mn}_{0.73})\text{Sn}_{0.95}\text{S}_4$
$\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{SnS}_4$	31.96	8.21	5.15	23.76	28.94	0.83	0.61	$\text{Cu}_{2.20}(\text{Fe}_{0.44}\text{Mn}_{0.61})\text{Sn}_{0.94}\text{S}_4$
$\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{SnS}_4$	32.00	4.28	7.76	26.38	29.59	0.86	0.36	$\text{Cu}_{2.18}(\text{Fe}_{0.60}\text{Mn}_{0.34})\text{Sn}_{0.96}\text{S}_4$
$\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{SnS}_4$	31.65	2.26	9.99	26.76	29.47	0.84	0.18	$\text{Cu}_{2.17}(\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.18})\text{Sn}_{0.98}\text{S}_4$
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	32.06		11.98	26.03	29.94	0.85	0.00	$\text{Cu}_{2.16}\text{Fe}_{0.93}\text{Sn}_{0.94}\text{S}_4$

Analiza BET (Fig. 32) została przeprowadzona w celu określenia właściwej powierzchni właściwej serii roztworów stałych CFMTS. Zmierzona wartość, w zakresie od około 5,6 do 17,8 m^2/g , nie wykazuje korelacji ze składem chemicznym, ukazując nieregularny rozrzut nie powiązany ze stopniem podstawienia Fe/Mn. Na tę zmienność mogą wpływać czynniki inne niż skład chemiczny, takie jak różnice w porowatości czy stopień aglomeracji cząstek. Obserwacje SEM ujawniły nieregularne, sferyczne aglomeraty zbudowane z nanometrycznych ziaren, wskazując, że aglomeracja może ograniczać efektywną powierzchnię właściwą w niektórych próbkach. Ponadto zmienność w zachowaniu krystalizacji podczas podstawienia Fe na Mn może wpływać na tworzenie i łączność porów, przyczyniając się do niespójnych wartości powierzchni właściwej. Ogólnie rzecz biorąc, stosunkowo niska wartość powierzchni właściwej sugeruje ograniczoną podatność na adsorpcję błękitu metylenowego (MB).

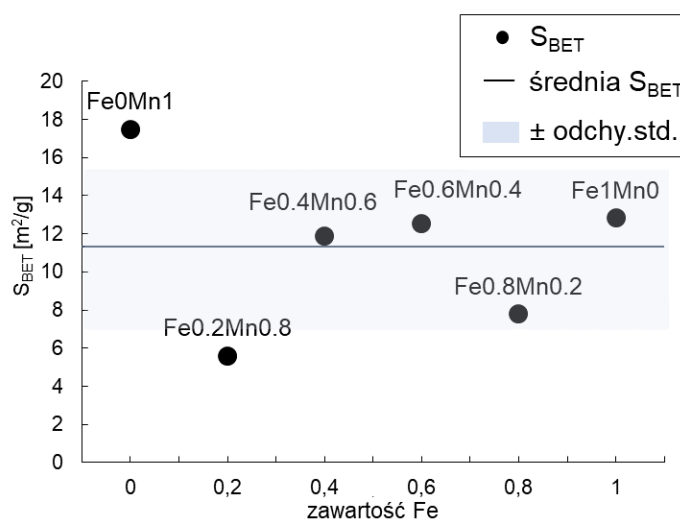


Figura 32. Zależność powierzchni właściwej BET od podstawienia Fe-Mn.

Analiza rentgenograficzna szeregu CFMTS została uzupełniona przy użyciu spektroskopii Ramana. Dla tetragonalnej struktury stanninu (grupa przestrzenna I-42m), teoria grup przewiduje następujący podział drgań pasm w centrum strefy Brillouina (punkt Γ) [224]:

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 2A_1 + 2B_1 + 4B_2 + 6E. \quad (15)$$

Spośród powyższych drgań pasm szczególnie istotny jest A_1 , który generuje dwa najsilniejsze pasma w widmach Ramana, analogiczne do obserwowanych w chalkopirycie - związku strukturalnie pokrewnym wobec CFTS i CMTS [55]. Pasma B_2 i E są aktywne zarówno w zakresie Ramana, jak i podczerwieni (IR), przy czym ze względu na charakter polarny wykazują rozszczepienie typu LO-TO (ang. *longitudinal optical-transverse optical*). Z kolei pasmo A_2 pozostaje nieaktywny w spektroskopii Ramana. Drgania typu A_1 można interpretować jako drgania rozciągające tetraedrów SnS_4 oraz MS_4 ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), związane z synchronicznym wydłużaniem i skracaniem wiązań M-S, przy równoczesnym przesunięciu atomów siarki w wierzchołkach tetraedru.

Na Figurze 31 przedstawiono widma Ramana roztworów stałych CFMTS dopasowane krzywymi Voigta w zakresie $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, tj. w obszarze największych różnic widmowych. Widmo dla CFTS ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, człon bogaty w Fe) charakteryzuje się obecnością dwóch głównych pasm przy 318 cm^{-1} i 276 cm^{-1} , odpowiadających trybowi A_1 , a także słabszego sygnału przy 247 cm^{-1} przypisanego do trybu B_2 . Pozycje tych pasm są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi dla CFTS [234] [235] [236]. Dla Fe_0Mn_1 ($\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, człon bogaty w Mn) pasma A_1 przesuwają się ku wyższym częstościom, pojawiając się przy 330 cm^{-1} i 279 cm^{-1} . Dodatkowo widoczne jest 348 cm^{-1} . Obserwowane zmiany są zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi widm CMTS [226] [222].

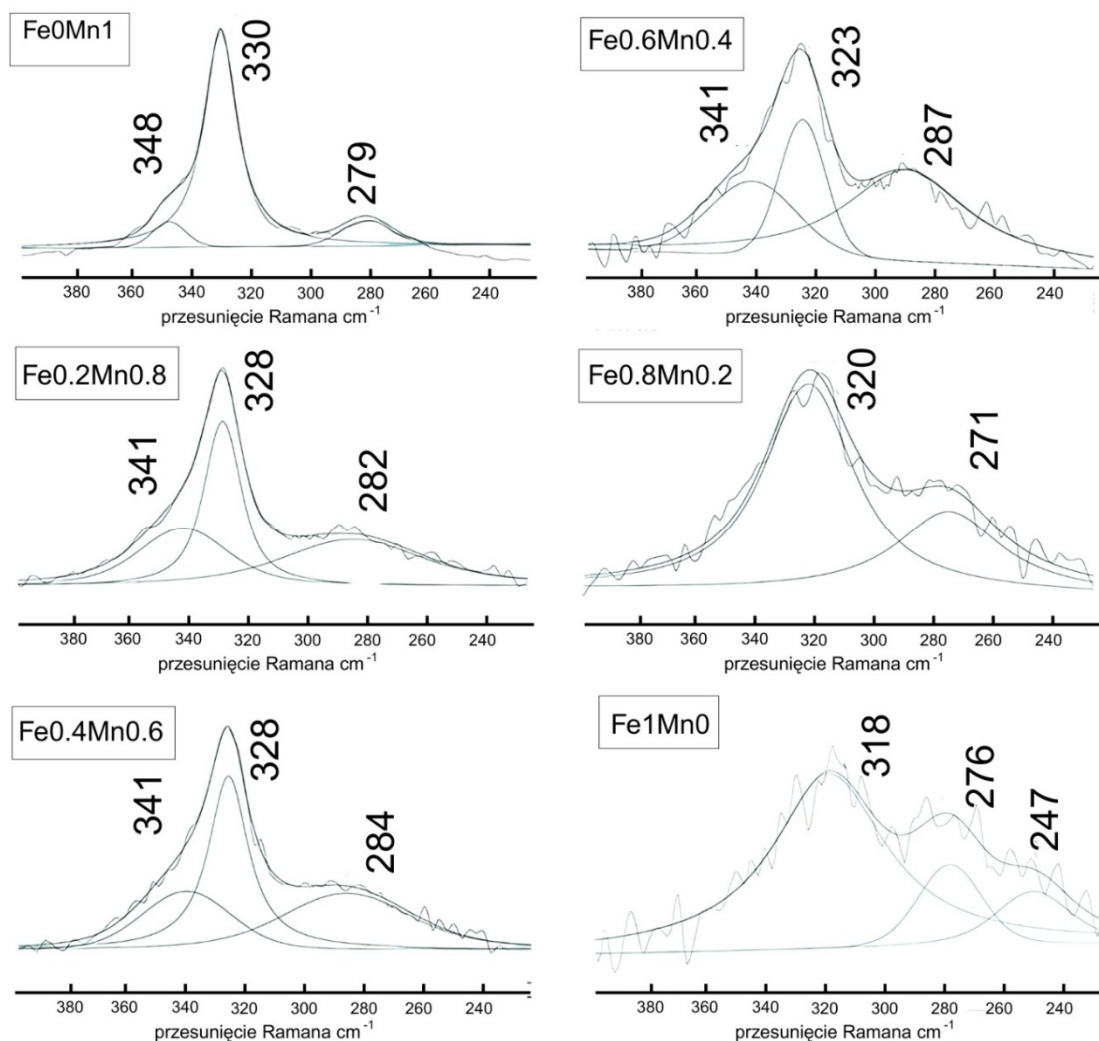


Figura 33. Widma Ramana dla roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ po dekonwolucji w zakresie $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Widma Ramana roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$) wykazują przesunięcie głównych drgań typu A_1 . Najsilniejsze pasmo, które dla próbki o składzie Fe0Mn1 występuje przy 330 cm^{-1} , stopniowo przesuwa się do 318 cm^{-1} dla Fe1Mn0 , co wskazuje na osłabienie stałych sił drgań w miarę zastępowania Mn przez Fe. Podobnie, wtórny pik przy 279 cm^{-1} w próbce Fe0Mn1 przesuwa się nieco w dół do 276 cm^{-1} w Fe1Mn0 , a w próbkach bogatych w żelazo pojawia się dodatkowy sygnał w okolicy 247 cm^{-1} . Ponadto, pojawia się pasmo przy $348\text{--}341\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla próbek bogatych w mangan i wraz ze wzrostem zawartości Fe i całkowicie zanika w próbce Fe1Mn0 .

Podsumowując, stopniowe przesunięcia pasm Ramana wraz ze wzrostem zawartości żelaza wskazują na osłabienie siły wiązań oraz efekty związane z masą

atomową w drganiach sieci. Pojawienie się nowych cech widmowych w próbkach o wysokiej zawartości Mn sugeruje również przebudowę strukturalną lub transformacje fazowe, co podkreśla istotny wpływ substytucji kationów Fe-Mn na właściwości drgań sieci w badanym układzie.

5.5 Wyznaczanie pH zerowego ładunku szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

Analiza potencjału zeta pozwala na lepsze zrozumienie właściwości powierzchniowych badanych materiałów w zawiesinach wodnych. Na Figurze 32 zaprezentowano wyniki pomiarów potencjału zeta dla sześciu syntezowanych materiałów z szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ w zakresie pH od 3 do 13. W całym tym przedziale wartości potencjału zeta były poniżej zera. W środowisku zasadowym ładunek na powierzchni stawał się coraz bardziej ujemny, osiągając około -71 mV przy pH 11. Natomiast w warunkach kwaśnych potencjał zeta był mniej ujemny, zaczynając od około -20 mV przy pH 3. Obserwowany wzrost wartości potencjału zeta powyżej pH 11 można wyjaśnić zjawiskiem zagęszczenia podwójnej warstwy elektrycznej, spowodowanym wzrostem siły jonowej roztworu [237] [238].

W analizowanym zakresie pH nie stwierdzono występowania pH zerowego ładunku (pH_{PZC}). Oznaczenia potencjału zeta siarczków metali, takich jak piryt (FeS_2) [239], galena (PbS) [240], chalkopiryt (CuFeS_2) [241] czy sfaleryt (ZnS) [242] wskazują, że nieutlenione minerały siarczkowe zazwyczaj mają ujemny ładunek powierzchniowy. Wartości te są zbliżone do potencjałów powierzchniowych czystej siarki lub siarczków bogatych w siarkę, na przykład zawierających deficyt metali, polisiarczki czy siarkę elementarną [243] [244]. Typowy zakres punktu izoelektrycznego dla takich minerałów wynosi pH 1-2, co potwierdzają zarówno obecne badania [245] [246], jak i wcześniejsze publikacje. Ujemny potencjał powierzchniowy wskazuje na silną zdolność do przyciągania kationów, co zwiększa efektywność usuwania tych jonów z roztworów wodnych. Ta właściwość jest szczególnie istotna w kontekście zastosowań związanych z adsorpcją błękitu metylenowego (MB), który jest kationowym barwnikiem rozpuszczonym w wodzie.

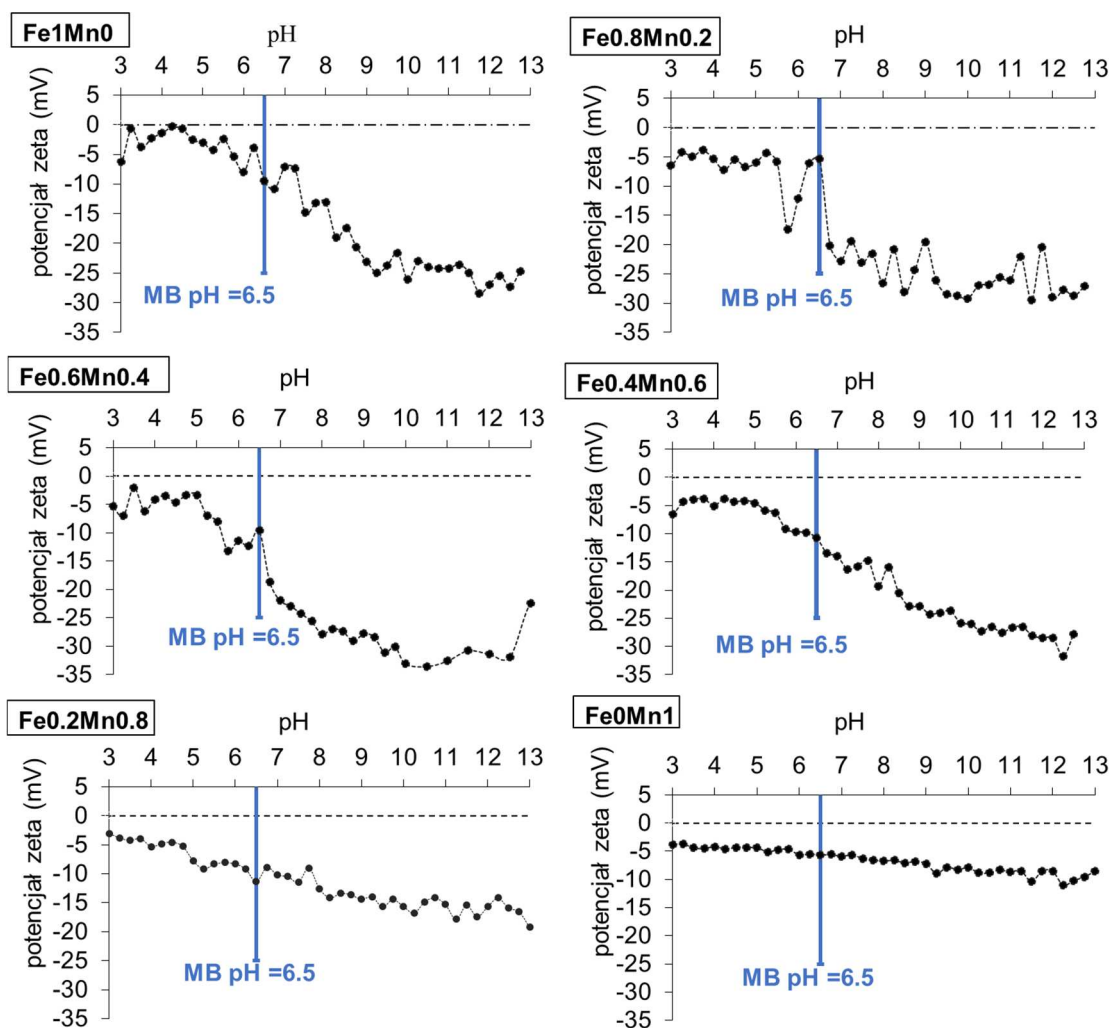


Figura 34. Wyniki pomiarów potencjału zeta dla roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ w zakresie pH 3-13. Niebieska linią zaznaczono pH błękitu metylenowego (MB).

5.6 Ocena aktywności fotokatalitycznej

Aktywność fotokatalityczna szeregu stałych roztworów $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ w procesie rozkładu barwnika błękitu metylenowego (MB) w środowisku o pH 6,5 została zbadana pod wpływem naświetlania światłem widzialnym. Figura 33 przedstawia efektywność degradacji MB w obecności różnych fotokatalizatorów. Wszystkie próbki z serii CFTS-CMTS wykazały znacznie wyższą zdolność do rozkładu barwnika w porównaniu z eksperymentem kontrolnym, w którym nie zastosowano fotokatalizatora, a także przewyższyły działanie TiO_2 , używanego jako punkt odniesienia. Po 6 godzinach procesu rozkładu, efektywność degradacji wyniosła od 81,77% dla próbki Fe_0Mn_1 do 57,34% dla $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$. Pozostałe próbki uzyskały następujące wartości: $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}$ - 69,08%, $\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}$ - 71,00%, $\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}$ - 66,4% oraz

Fe1Mn0 - 74,08%. Niewielkie wartości błędów standardowych wskazują na wysoką powtarzalność eksperymentu, z odchyleniami względnymi poniżej 3%.

Najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazała próbka Fe0Mn1, co sugeruje, że obecność manganu w strukturze materiału może mieć korzystny wpływ na jego właściwości fotokatalityczne. Interesujące jest, że próbka Fe1Mn0, zawierająca tylko żelazo, również wykazała wysoką efektywność degradacji, plasując się na drugim miejscu wśród badanych materiałów. Wyniki te wskazują na złożoną zależność między składem chemicznym a aktywnością fotokatalityczną w badanej serii stałych roztworów, co może być przedmiotem dalszych badań w celu optymalizacji właściwości tych materiałów.

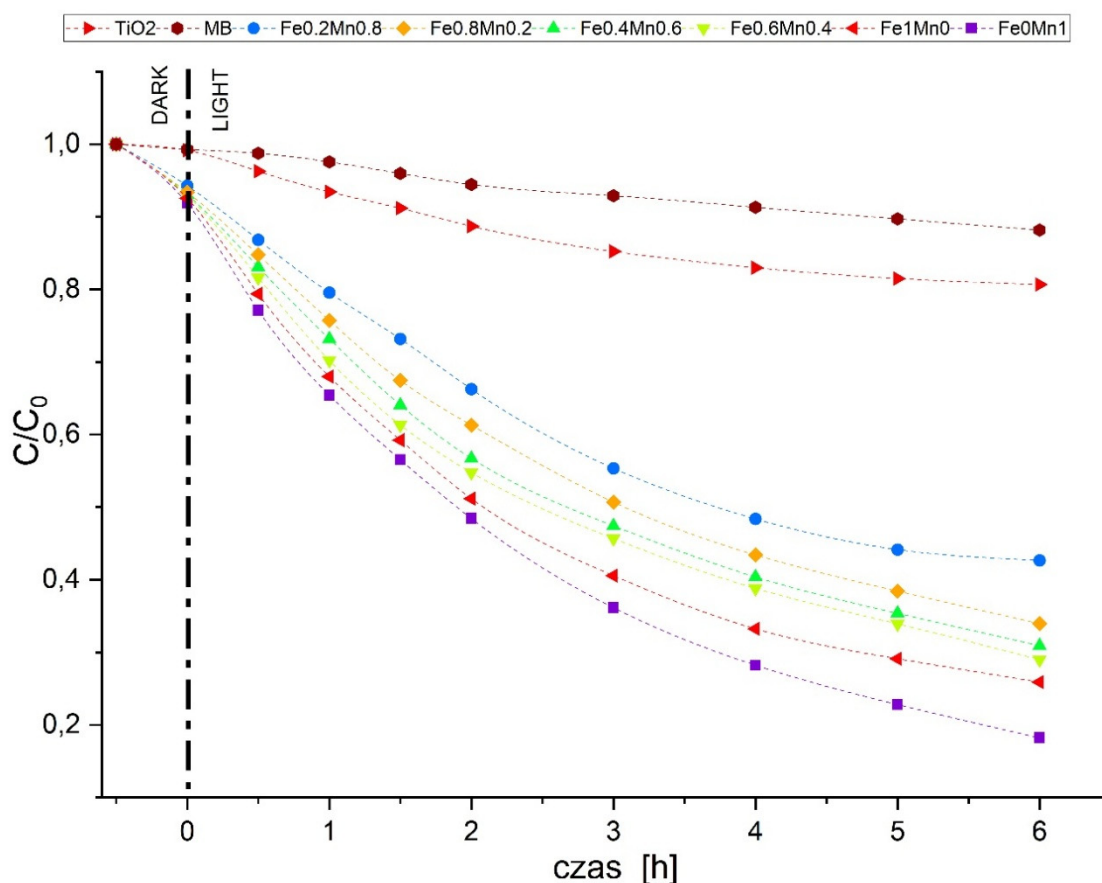


Figura 35. Kinetyka degradacji MB w obecności faz syntetycznych z szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ oraz próbki porównawczej TiO_2 jako fotokatalizatorów.

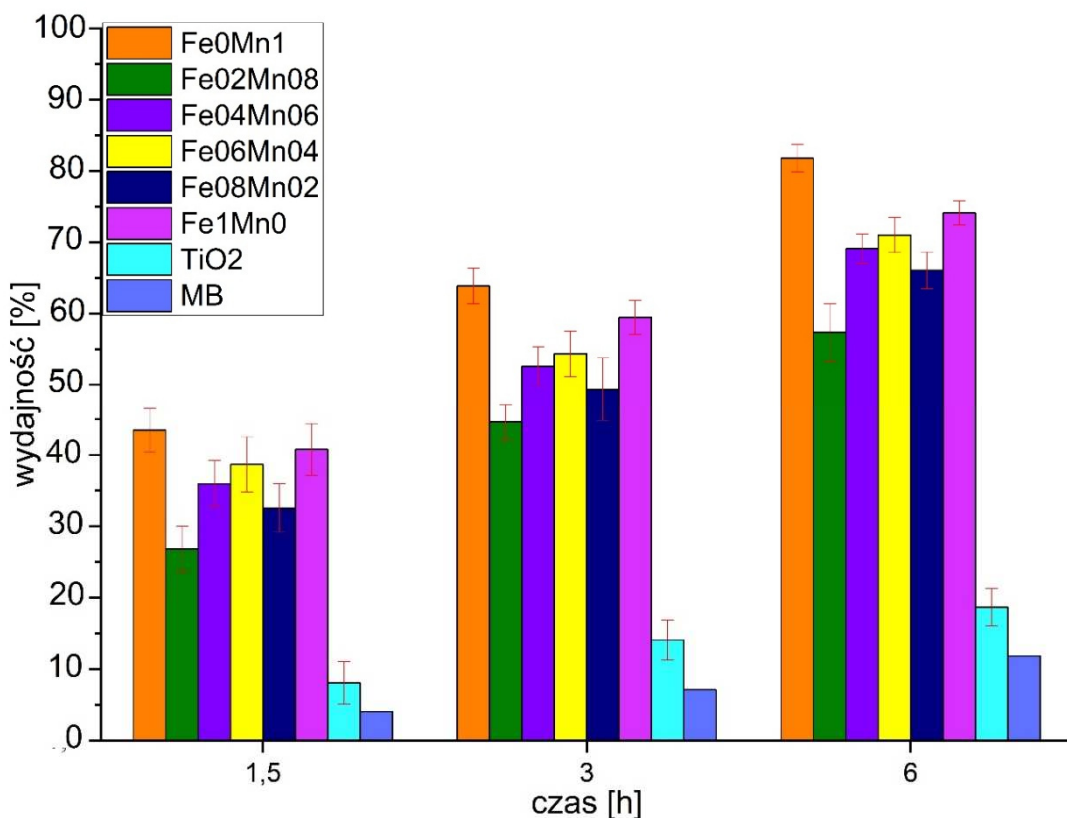


Figura 36. Wydajność fotokatalityczna po 1,5, 3 i 6 godzinach. Słupki błędów przedstawiają wielkości odchylenia standardowego wartości średnich z powtarzanych eksperymentów.

Do potwierdzenia istotności statystycznej zaobserwowanych trendów w aktywności fotokatalitycznej w szeregu roztworów stałych Fe-Mn, przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) dla każdej próbki. Analiza została oparta na trzech niezależnych powtórzeniach eksperymentalnych, wykonanych w odrębnych, lecz identycznie przygotowanych układach reakcyjnych. Zapewniło to, że uzyskane wyniki odzwierciedlają nie tylko powtarzalność pomiarów, ale również solidność całego podejścia eksperymentalnego, minimalizując ryzyko błędów wynikających z pojedynczego układu testowego.

Wyniki analizy ANOVA (Tab. 3) wykazały, że wszystkie badane próbki Fe-Mn charakteryzowały się wysoce istotnymi różnicami w wydajności degradacji barwnika w czasie. Otrzymane wartości p (Prob > F) mieściły się w zakresie od $<0,0001$ do $1,5 \times 10^{-14}$, co potwierdza ich wysoką istotność statystyczną. Obserwowane wartości F były bardzo wysokie, w przedziale od ok. 97 do 391, co jednoznacznie wskazuje

na silny efekt badanego czynnika. Współczynniki determinacji (R^2) były konsekwentnie wysokie (0,985-0,994), dowodząc bardzo dobrego dopasowania modelu i niewielkiej wariacji wewnątrzgrupowej. Niskie wartości współczynników zmienności ($CV < 4,4\%$) dodatkowo potwierdzają wysoką precyzję między powtórzeniami i dobrą jakość danych eksperymentalnych.

Otrzymane wyniki dowodzą, że obserwowane różnice w efektywności fotokatalitycznej pomiędzy próbkami Fe - Mn są statystycznie istotne i nie wynikają z przypadkowej zmienności eksperymentalnej. Szczególnie wyraźnie zaznacza się systematyczny trend wraz ze zmianą stosunku Fe/Mn, który został potwierdzony testami statystycznymi. Zależności pomiędzy składem chemicznym, strukturą materiałów a ich aktywnością fotokatalityczną zostały tym samym rzetelnie zweryfikowane, a powtarzalność uzyskanych wyników wzmacnia wiarygodność przedstawionej interpretacji.

Tabela 3. Wyniki testu ANOVA dla $Cu_2(Fe_{1-x}Mn_x)SnS_4$.

Fe0Mn1					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1,06613	0,11846	153,4954	<0.0001
Error	18	0,01543	7,7174E-4		
Total	27	1,08156			
R-Square	Coeff Var		Root MSE	Data Mean	
0,98536	0,98573		0,03915	0,02778	

Fe0.2Mn0.8					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1.11856	0.12428	97.64277	1.51616E-14
Error	18	0.02546	0.00127		
Total	27	1.14402			
R-Square	Coeff Var		Root MSE	Data Mean	
0,98517	0,043		0,02875	0,66855	

Fe0.4Mn0.6					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1,30636	0,14515	214,03859	<0.0001
Error	18	0,01221	6,78152E-4		
Total	27	1,31856			
R-Square	Coeff Var		Root MSE	Data Mean	
0,99074	0,04359		0,02604	0,59741	

Fe0.6Mn0.4					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1,38952	0,15439	227,12222	<0.0001
Error	18	0,01224	6,7977E-4		
Total	27	1,40175			
R-Square		Coeff Var	Root MSE	Data Mean	
0,99127		0,0439	0,02607	0,59396	

Fe0.8Mn0.2					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1,46831	0,16315	248,43223	<0.0001
Error	18	0,01313	6,56701E-4		
Total	27	1,48144			
R-Square		Coeff Var	Root MSE	Data Mean	
0,99113		0,03948	0,02563	0,64916	

Fe1Mn0					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1,90268	0,21141	391,29918	<0.0001
Error	18	0,01081	5,40275E-4		
Total	27	1,91349			
R-Square		Coeff Var	Root MSE	Data Mean	
0,99435		0,04013	0,02324	0,57919	

Na Figurze 37A przedstawiono zależność między zawartością żelaza a skutecznością fotokatalityczną, która wykazuje nieregularny charakter, powiązany ze zmianami powierzchni właściwej BET pod wpływem Fe. Wydajność fotokatalizy wzrasta od próbki pozbawionej żelaza (Fe0Mn1) do Fe0.4Mn0.6, następnie pozostaje na podobnym poziomie dla Fe0.6Mn0.4 i Fe0.8Mn0.2, po czym delikatnie rośnie przy Fe1Mn0. Analogiczne zmiany zauważono na Figurze 32, gdzie powierzchnia BET gwałtownie maleje przy niskim udziale Fe (Fe0.2Mn0.8), następnie rośnie dla Fe0.4Mn0.6 i Fe0.6Mn0.4, ponownie spada dla Fe0.8Mn0.2, by ostatecznie zwiększyć się przy Fe1Mn0. Zbieżność tych tendencji wskazuje, że powierzchnia właściwa jest istotnym czynnikiem wpływającym na aktywność fotokatalityczną, ponieważ większa powierzchnia oferuje więcej miejsc reaktywnych sprzyjających rozkładowi zanieczyszczeń. Z kolei spadki w powierzchni BET przy pewnych poziomach Fe mogą być przyczyną obniżenia efektywności fotokatalizy.

Na Figurze 37B widoczna jest wyraźna, silna zależność dodatnia pomiędzy powierzchnią właściwą BET a skutecznością fotokatalityczną. Efektywność rośnie stopniowo wraz z powiększaniem powierzchni z około 3 m²/g do 17 m²/g.

Fotokatalizatory o mniejszej powierzchni (około 3-5 m²/g) wykazują skuteczność około 60%, natomiast te o większej powierzchni (około 15-17 m²/g) osiągają niemal 90%. Wysoki współczynnik korelacji ($R^2 = 0,94$) potwierdza tę zależność, choć nie można wykluczyć także innych czynników. Zależność ta może sugerować, że większa powierzchnia umożliwia dostęp do większej liczby aktywnych miejsc, co sprzyja efektywniejszym reakcjom fotokatalitycznym i poprawia kontakt katalizatora z cząsteczkami reagentów. Większa powierzchnia powierzchniowa zwiększa adsorpcję reagentów, co jest kluczowe dla wydajnej fotokatalizy. Ponadto większa liczba miejsc aktywnych sprzyja interakcjom z reaktywnymi formami tlenu, takimi jak rodniki hydroksylowe i aniony ponadtlenkowe, które odgrywają kluczową rolę w procesie rozkładu zanieczyszczeń. Należy jednak pamiętać, że korelacja między powierzchnią BET a skutecznością nie dowodzi jednoznacznie przyczynowości. Możliwe jest, że inne czynniki strukturalne lub chemiczne również wpływają na efektywność fotokatalityczną.

Na Figurze 37C ukazano zależność między efektywnością fotokatalityczną a parametrem odkształcenia strukturalnego $\eta = c/2a$ sieci krystalicznej dla serii Cu₂(Fe_{1-x}Mn_x)SnS₄. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej potwierdza, że wartości η mieszczą się w zakresie zgodnym z wcześniejszymi doniesieniami dotyczącymi struktury stanninowej, co świadczy o jej stabilności przy wzroście stosunku Mn/(Mn + Fe) [225] [227]. Podstawienie Mn na pozycję Fe w tej serii nie powoduje istotnych zmian w strukturze tetraedrów. Jednakże silna ujemna korelacja między efektywnością fotokatalityczną a parametrem η sugeruje, że nawet niewielkie deformacje strukturalne znacząco wpływają na właściwości fotokatalityczne. Wzrost wartości η może prowadzić do zmian w poziomach pasm energetycznych, sprzyjając rekombinacji nośników ładunku, co w konsekwencji obniża efektywność fotokatalizy.

Na Figurze 37D zaobserwowano liniową zależność między stosunkiem Cu/(Fe+Mn+Sn) a efektywnością fotokatalityczną. Wyraźna, dodatnia korelacja między tymi parametrami wskazuje, że zmiany w tej proporcji w dużym stopniu tłumaczą różnice w wydajności fotokatalitycznej. Zakres wartości Cu/(Fe+Mn+Sn) w badanych próbkach wynosi około 0,81-0,89, co pokrywa się z optymalnym zakresem opisanym w literaturze (0,75-1,0) [233]. Współczynnik determinacji ($R^2 = 0,87$) potwierdza silne powiązanie tych wielkości.

Optymalizacja stosunku Cu/(Fe+Mn+Sn) jest kluczowa dla poprawy wydajności fotokatalizatora. Badania wykazały, że niedobór miedzi ($Cu/(X+Sn) \approx 0,8$) sprzyja tworzeniu wakansów miedzi (V_{Cu}), co zwiększa koncentrację nośników ładunku

i poprawia przewodność warstwy absorpcyjnej [232]. Jednak nadmierna zawartość Cu może prowadzić do powstawania faz wtórnych, które negatywnie wpływają na właściwości materiału. Próbki analizowane w tym eksperymencie, o stosunku Cu/(Fe+Mn+Sn) w zakresie od 0,81 do 0,89, wydają się być dobrze zoptymalizowane pod kątem zastosowań fotokatalitycznych. Szczególnie wysoka efektywność próbek z wartością Cu/(Fe+Mn+Sn) powyżej 0,85 sugeruje, że taka kompozycja minimalizuje powstawanie defektów i faz ubocznych, co poprawia separację nośników ładunku i ogólną wydajność.

Dotychczasowe badania nad materiałami na bazie Cu [229] [231] potwierdzają, że ich stabilność i efektywność w dużej mierze zależą od precyzyjnej kontroli stechiometrii, co znajduje odzwierciedlenie również w niniejszych wynikach. Co więcej, mimo że materiały z niedoborem miedzi mogą wykazywać zwiększoną liczbę defektów, jednocześnie sprzyjają one wzrostowi koncentracji nośników ładunku oraz poprawie właściwości absorpcyjnych [228]. Uzyskane wyniki podkreślają zatem kluczowe znaczenie dokładnej kontroli składu chemicznego dla zachowania zarówno przewodności, jak i stabilności strukturalnej.

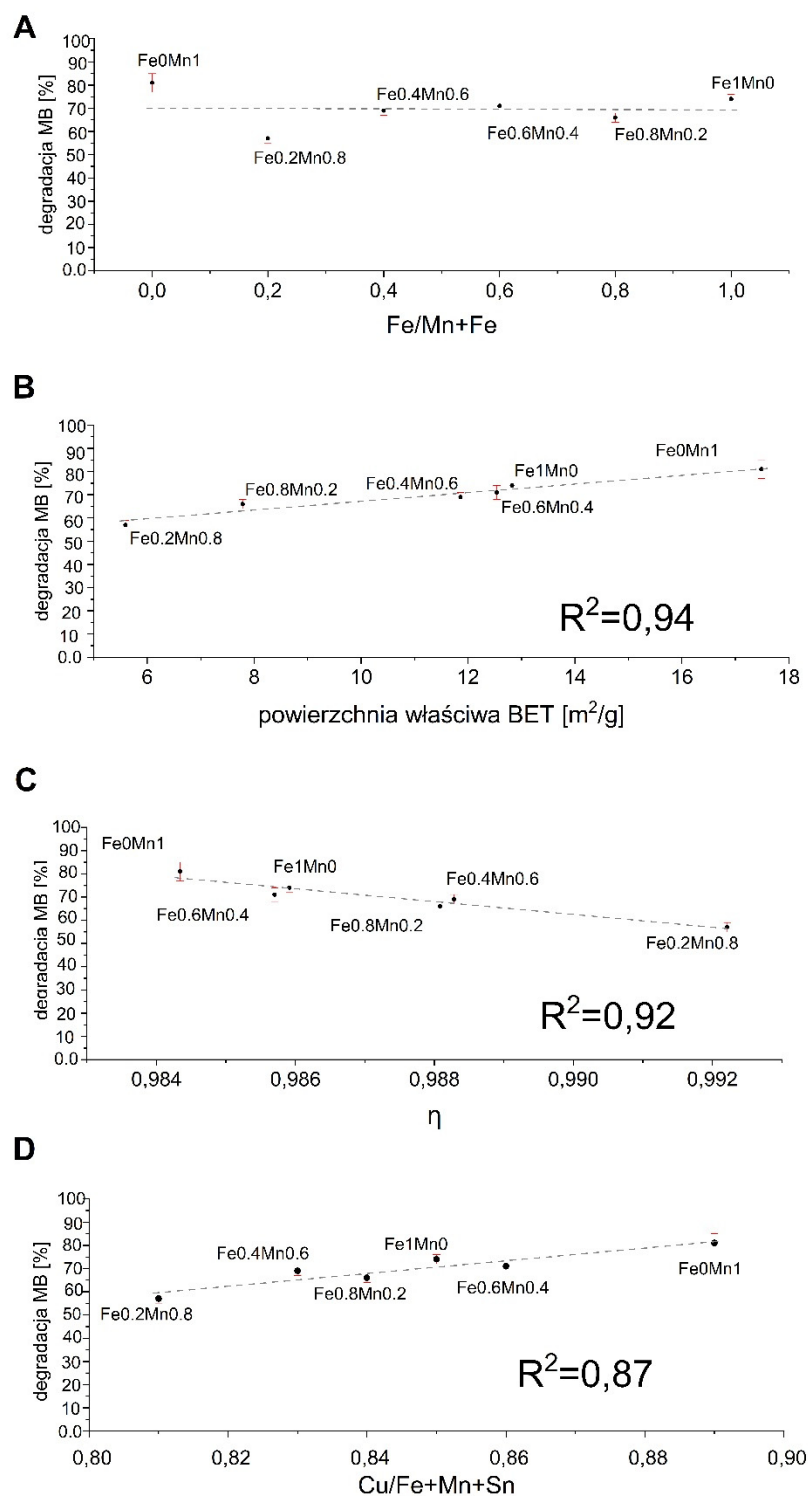


Figura 37. A) Korelacja zawartości Fe z wydajnością fotokatalityczną; B) korelacja powierzchni właściwej BET z wydajnością fotokatalityczną; C) korelacja parametru zniekształcenia strukturalnego $\eta = c/2a$ z wydajnością fotokatalityczną; D) korelacja stosunku $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Sn})$ z wydajnością fotokatalityczną w szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

5.7 Podsumowanie właściwości i charakterystyki serii $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ (CFMSTs)

Krystaliczne związki z grupy $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ charakteryzują się wysoką efektywnością w fotokatalitycznym rozkładzie barwnika metylenowego pod wpływem światła widzialnego. Ich znakomita wydajność wynika z odpowiedniego zakresu energii przerwy, który umożliwia absorpcję światła widzialnego, oraz efektywnego rozdziału nośników ładunku - elektronów i dziur, co zapobiega ich szybkiemu rekombinowaniu. Ten skuteczny rozdział jest kluczowy, ponieważ pozwala na dłuższe istnienie aktywnych cząsteczek reagujących z zanieczyszczeniami. Wszystkie badane próbki z tej serii przewyższają pod względem fotokatalitycznym standardowy tlenek tytanu (TiO_2), który mimo swojej stabilności chemicznej i popularności jako substancja referencyjna wykazuje ograniczenia w absorpcji światła widzialnego oraz ma większą tendencję do utraty aktywności na skutek rekombinacji nośników ładunku. Przewaga materiałów $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ jest zatem związana z ich lepszym dopasowaniem energetycznym i bardziej efektywną strukturą krystaliczną.

Najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano w końcowych członach serii, czyli w składach z przewagą Fe lub Mn, co sugeruje istotną rolę parametrów strukturalnych. Parametr deformacji $\eta = c/2a$, który charakteryzuje stopień odkształcenia tetragonalnej struktury stanninu, wpływa na rozdział nośników ładunku oraz absorpcję światła - nadmierne odchylenia od idealnej wartości mogą sprzyjać niekorzystnym procesom rekombinacji. Równie istotny jest stosunek molowy $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Sn})$, determinujący obecność defektów sieciowych, takich jak wakanse miedziowe, co z kolei zwiększa przewodność i poprawia transport nośników ładunku. Zastąpienie Fe przez Mn nie powoduje znaczących zmian w strukturze krystalicznej z uwagi na podobne rozmiary jonów i ich rolę w strukturze, co oznacza, że właściwości podstawowej sieci pozostają stabilne mimo zmiany składu.

Silna korelacja między stosunkiem $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Sn})$ a efektywnością fotokatalityczną podkreśla konieczność precyzyjnej kontroli składu chemicznego podczas syntezy (Tab. 2, Fig. 37D). Optymalny zakres tego stosunku (od około 0,81 do 0,89) zapewnia równowagę między defektami sprzyjającymi przewodnictwu a stabilnością fazową materiału. Niedobór miedzi prowadzi do powstawania wakansów miedziowych, które korzystnie wpływają na poprawę przewodności i separację nośników ładunku, podczas gdy nadmiar miedzi może skutkować tworzeniem się niepożądanych faz wtórnych,

obniżających wydajność katalityczną. Zachowanie tej równowagi jest kluczowe dla uzyskania optymalnej aktywności.

Co więcej, niektóre próbki wykazały zwiększoną aktywność fotokatalityczną, częściowo dzięki ujemnemu potencjałowi zeta, który wpływa na właściwości powierzchniowe materiału. Ujemnie naładowana powierzchnia ma silne powinowactwo do adsorpcji kationów, takich jak cząsteczki barwnika metylenowego (MB), będącego kationowym barwnikiem. To z kolei wzmacnia proces adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni katalizatora, co stanowi pierwszy etap w procesie fotodegradacji. Dzięki temu interakcje między materiałem a cząsteczkami barwnika są bardziej efektywne, co sprzyja szybszemu i skuteczniejszemu rozkładowi zanieczyszczeń.

Dodatkowo, zwiększona powierzchnia właściwa BET oraz lepsza krystaliczność końcowych członów serii przyczyniają się do wzrostu aktywności fotokatalitycznej. Większa powierzchnia umożliwia adsorpcję większej ilości reagentów i zwiększa liczbę miejsc aktywnych, w których zachodzą reakcje fotokatalityczne. Wyższa krystaliczność objawia się ostrzejszymi i bardziej wyraźnymi pikami w dyfrakcji rentgenowskiej, co wskazuje na mniejszą liczbę defektów i pułapek rekombinacyjnych. To z kolei poprawia transport nośników ładunku oraz ich separację, co jest kluczowe dla zwiększenia efektywności procesu fotokatalizy. Stabilniejsza struktura elektroniczna i uporządkowana sieć krystaliczna przyczyniają się do lepszego wykorzystania światła i dłuższego czasu życia nośników ładunku.

Podsumowując, wykonane badania wskazują, że materiały z serii $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ mają znaczny potencjał do zastosowań w fotokatalizie, zwłaszcza w kontekście oczyszczania wody i konwersji energii słonecznej. Możliwość precyzyjnego dostosowania ich właściwości poprzez modyfikację składu chemicznego i struktury krystalicznej otwiera nowe perspektywy dla dalszych badań, które mają na celu maksymalizację ich efektywności i stabilności. Tego typu materiały mogą znaleźć zastosowanie w technologiach środowiskowych, takich jak degradacja zanieczyszczeń organicznych pod wpływem światła widzialnego, co stanowi istotny krok w rozwoju nowoczesnych i ekologicznych metod oczyszczania.

6. Właściwości strukturalne, morfologiczne i fotokatalityczne szeregu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

W początkowej fazie badań skoncentrowano się na określeniu optymalnych parametrów syntezy dla dwóch skrajnych faz z badanej serii roztworów stałych: syntetycznych analogów libetenitu ($\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$) oraz oliwenitu ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$). Kluczowym czynnikiem była kontrola pH środowiska reakcji, która odgrywa zasadniczą rolę w procesie krystalizacji, determinując zarówno czystość fazową, jak i morfologię powstających kryształów. Zaobserwowano, że zmiana pH znacząco wpływała na sposób i tempo wzrostu kryształów - w różnych warunkach końcowe człony szeregu przyjmowały odmienne kształty i morfologię. W dalszej części badań przeprowadzono ewaluację właściwości fotokatalitycznych w szeregu w zależności od podstawień As za P.

6.1 Wpływ pH na morfologię

Zaobserwowano, że pH znacząco wpływało na czas trwania procesu syntezy. W bardziej kwaśnych warunkach proces krystalizacji wymagał znacznie więcej czasu, sięgając nawet kilku tygodni, podczas gdy w określonym zakresie pH reakcja mogła zakończyć się już w ciągu jednego dnia. W wyższych zakresach pH czas syntezy ponownie się wydłużał, co wskazuje na istnienie optymalnego punktu zapewniającego zarówno sprawny przebieg krystalizacji, jak i wysoką jakość otrzymanych produktów. Ponieważ celem badań było zachowanie jednorodnej morfologii w całym szeregu roztworów stałych LIB-OLI, konieczne było wybranie takich warunków, które umożliwiały uzyskanie spójnych, porównywalnych pod względem kształtu i wielkości cząstek próbek.

Analiza obrazów SEM (Fig. 38) dla $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ (LIB) oraz $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ (OLI) uzyskanych w temperaturze 70°C w roztworach wodnych o zróżnicowanym pH ujawnia wyraźny wpływ tego parametru na morfologię kryształów. Zmiana odczynu roztworu umożliwiła wytworzenie zróżnicowanych form strukturalnych, przy czym zarówno kształt, jak i rozmiar kryształów były ściśle związane z wartością pH oraz składem chemicznym roztworu. W przypadku LIB, próbki otrzymane w pH 2 składały się z dobrze wykształconych kryształów o długości około $100\ \mu\text{m}$ i szerokości $20\text{-}30\ \mu\text{m}$. Podwyższenie pH do 3 powodowało formowanie się mikrosfer przypominających szczotki, o średnicy około $10\ \mu\text{m}$, zbudowanych z mikroprętów. W pH 4 powstawały

większe, bardziej zagregowane mikrosfery z mikroprętów o długości około 20 μm . Kolejny wzrost pH do 5 prowadził do utworzenia elipsoidalnych struktur o mniejszym stosunku długości do szerokości (ok. 5 μm \times 2 μm), natomiast w pH 6 pojawiały się elipsoidalne agregaty nanocząstek (\sim 2 μm). W pH 7 nie obserwowano już uporządkowanych struktur.

Podobne zależności zaobserwowano w przypadku OLI - przy niskim pH dominowały jednowymiarowe mikrokryształy, natomiast wraz ze wzrostem pH do 7 struktury przekształcały się w trójwymiarowe, hierarchiczne formy nadstrukturalne. Przy pH 2 kryształy były mniejsze (ok. 50 μm długości, 20-30 μm szerokości), przy pH 3 tworzyły się zorganizowane mikropręty (\sim 20 μm), przy pH 4 i 5 pojawiały się elipsoidalne, przypominające kłaczki agregaty o wymiarach ok. 10 μm , natomiast przy pH 6 formowały się tzw. „podwójne szczotki” z prętów o grubości ok. 0,5 μm . Przy pH 7 struktury składały się z cieńszych prętów przypominających włókna, których nie można było wyraźnie rozróżnić przy zastosowanym powiększeniu.

Ogólnie rzecz biorąc, wraz ze wzrostem pH zaobserwowano przejście morfologii z jednowymiarowych kryształów do trójwymiarowych, hierarchicznych nadstruktur, przy jednoczesnym zmniejszeniu wymiarów pojedynczych prętów i zwiększeniu stopnia aglomeracji. W związku z tym do syntezy szeregu roztworów stałych LIB-OLI wybrano pH = 3, które zapewniało zbliżoną morfologię i rozmiary cząstek dla obu członów końcowych. Pozwoliło to wyeliminować wpływ różnic w powierzchni właściwej na efektywność fotokatalityczną w dalszych etapach badań. Co istotne, w tych warunkach czas syntezy wynosił jedynie 24 godziny, co umożliwiała sprawne wytwarzanie dodatkowych partii materiału.

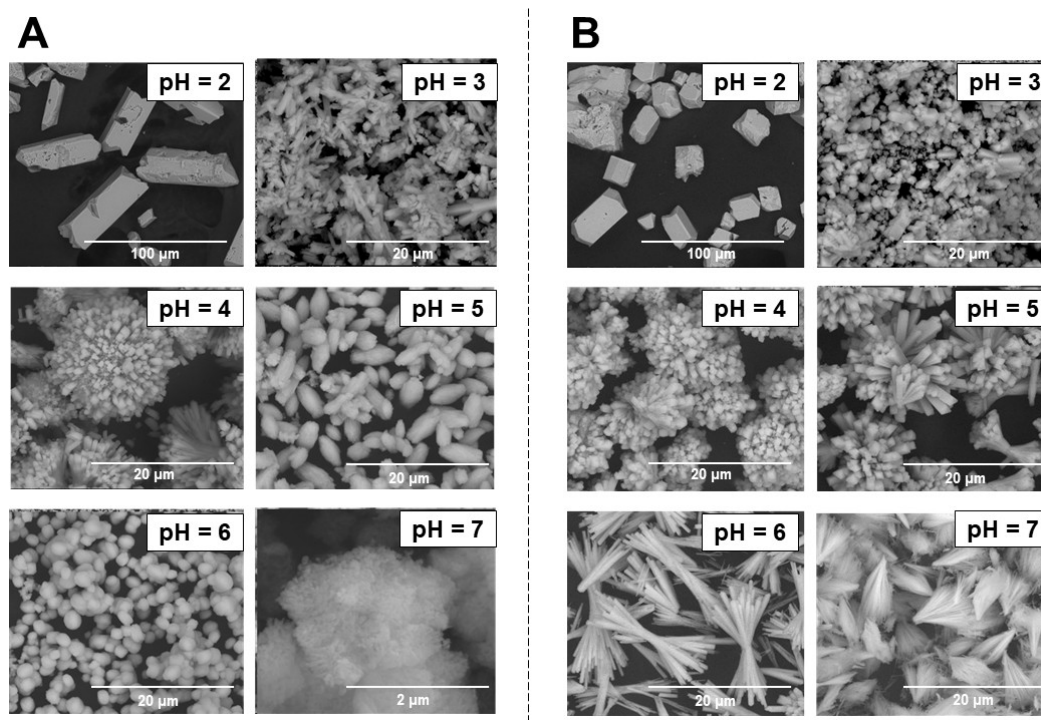


Figura 38. Obrazy SEM dla próbek libetenuitu (A) i oliwenuitu (B) przygotowanych w temperaturze 70°C i przy różnym pH.

6.2 Analiza struktury serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

Na podstawie serii próbnych syntez ustalono, że $\text{pH} = 3$ stanowi optymalny kompromis między jakością krystalizacji, czasem trwania procesu a jednorodnością morfologii. W kolejnym etapie przygotowano pełen szereg roztworów stałych o składach $\text{Cu}_2(\text{P}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4)\text{OH}$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$) przy użyciu jednolitej procedury syntezy hydrotermalnej ($\text{pH} = 3$, temperatura 70°C, czas syntezy 24 h). Takie podejście zapewniło spójne warunki krystalizacji, jednorodną morfologię cząstek oraz wysoką czystość fazową w całym szeregu, co umożliwiło później rzetelne porównanie eksperymentalne właściwości fotokatalitycznych próbek wyłącznie w kontekście różnic składu chemicznego, bez zakłóceń wynikających z odmiennej morfologii czy stopnia krystaliczności.

Wszystkie uzyskane jasnozielone osady zostały zidentyfikowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) jako jednofazowe roztwory stałe szeregu LIB-OLI, bez obecności innych krystalicznych zanieczyszczeń (w granicach czułości metody). Człony końcowe tego szeregu porównano z odpowiednimi wzorcami z bazy ICDD: dla libetenuitu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ (próbka P1As0) zastosowano PDF 98-000-9208, natomiast dla oliwenuitu

$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ (próbka P0As1) - PDF 98-000-1112 (Fig. 37). W miarę zwiększania udziału arsenu w składzie próbek, maksima dyfrakcyjne przesuwają się w stronę mniejszych wartości kątów 2θ , co wskazuje na rozszerzanie się parametrów sieciowych (Fig. 39).

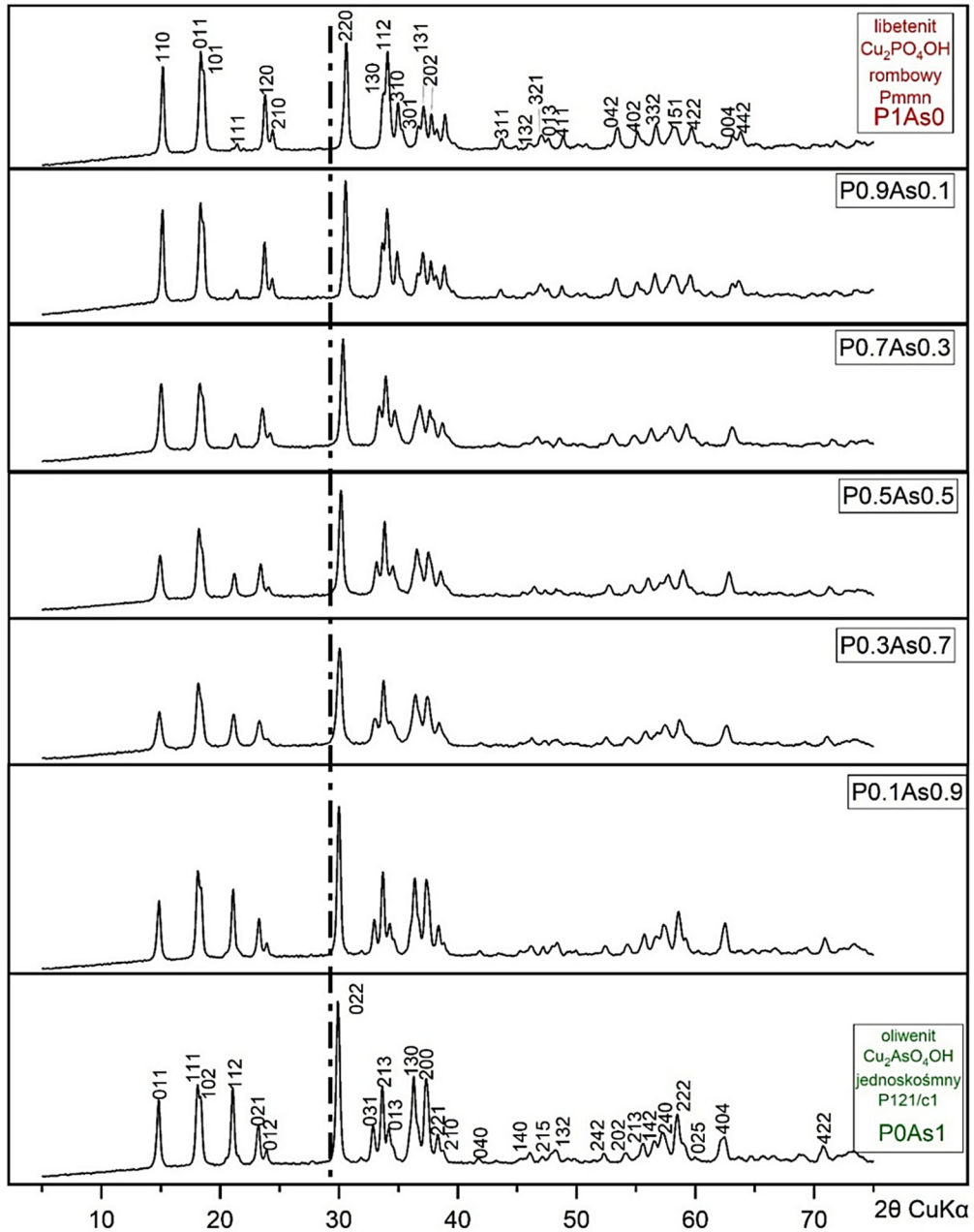


Figura 39. Dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich członków serii roztworów stałych LIB-OLI, zsyntetyzowanych w temperaturze 70°C przez 24 godziny przy pH 3. Przerywana linia referencyjna umożliwia wizualną ocenę przesunięć pozycji linii dyfrakcyjnych.

Ponieważ skrajne człony krystalizują w dwóch różnych układach krystalograficznych (LIB w układzie rombowym, a OLI w układzie jednoskośnym), parametry komórki elementarnej dla członów pośrednich obliczono dla obu układów krystalograficznych, a następnie porównano wyniki, wykazując, że zmiana wszystkich stałych sieciowych w funkcji P ma charakter nieliniowy (Fig. 40). Skok wartości parametrów sieciowych obserwuje się w pobliżu środka szeregu roztworu stałego, pomiędzy 0,3 a 0,5 P apfu. (*ang. apfu – atoms per formula unit*). Wymiary komórki elementarnej systematycznie maleją wraz ze wzrostem zawartości P, co wynika z mniejszego rozmiaru jonu $(\text{PO}_4)^{3-}$ w porównaniu z jonem $(\text{AsO}_4)^{3-}$. Efektywne promienie jonowe P^{5+} i As^{5+} wynoszą odpowiednio 0,17 Å i 0,335 Å [247] [248]. Ten skok wartości parametrów sieciowych w szeregu roztworu stałego może wskazywać na zmianę symetrii z jednoskośnej (OLI) na rombową (LIB). Libetenit $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ i oliwenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ posiadają odmienne struktury krystaliczne (o różnej symetrii), a w zakresie składu chemicznego 0,3–0,7 apfu można oczekiwać współwystępowania dwóch faz. Jednak obecność dwóch faz nie jest widoczna w zarejestrowanych dyfraktogramach. Może to wynikać z niewystarczającej czułości i rozdzielczości danych proszkowych uzyskanych przy użyciu standardowego dyfraktometru z lampą. Prawdopodobnie analiza Rietvelda danych dyfrakcyjnych o wysokiej rozdzielczości wykonanych na przykład pomiarami synchrotronowymi jest konieczna, aby potwierdzić ewentualną obecność dwóch faz przy takich warunkach syntezy.

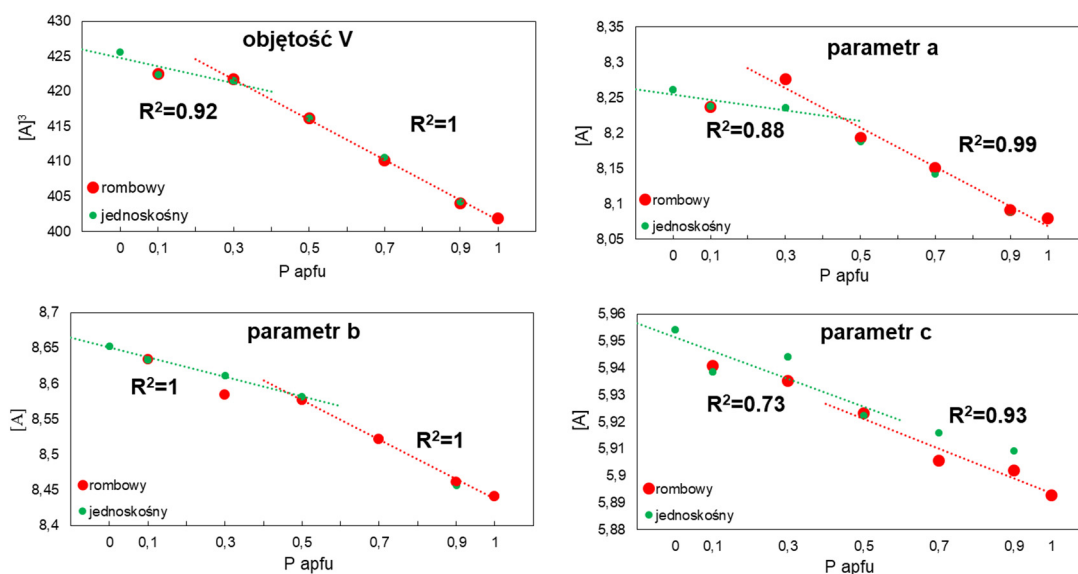


Figura 40. Zmienność parametrów i objętości komórki elementarnej w funkcji składu chemicznego. Porównanie obliczeń dla układów rombowych i jednoskośnych wskazuje na zmianę symetrii w okolicach środka szeregu.

6.3 Analiza morfologii i składu chemicznego serii roztworów stałych

$\text{Cu}_2(\text{PO})_4\text{OH} - \text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

W wyniku przeprowadzonych syntez uzyskano jednorodne, jasnozielone proszki o wysokim stopniu krystaliczności i drobnoziarnistej strukturze. Zgodnie z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej, analiza SEM-EDS potwierdziła brak dodatkowych faz, zarówno pod względem morfologicznym (Fig. 41), jak i składu chemicznego (Tab. 4). Kryształy końcowego członu LIB przyjmowały formę wrzecionowatą o wymiarach około $2 \mu\text{m}$, podczas gdy w przypadku OLI były to cienkie igiełki o długości około $0,2 \mu\text{m}$, bez wyraźnie wykształconych ścian krystalicznych. Wraz ze wzrostem udziału anionu $(\text{AsO}_4)^{3-}$ w strukturze, zaobserwowano systematyczną redukcję rozmiarów i grubości kryształów w porównaniu do form fosforanowych. W próbkach pośrednich widoczne były liczne zrosty i skupienia w postaci rozgałęzionych, przecinających się pręcików, tworzących kuliste agregaty o charakterze kolczastych mikrosfer. Analiza EDS wykazała zgodność składu pierwiastkowego z zakładanymi proporcjami reagentów, a uzyskane stosunki molowe P/As odpowiadały wartościom wprowadzonym do roztworów wyjściowych. Niewielkie odchylenia od stechiometrii można przypisać ograniczeniom zastosowanych metod analitycznych i obliczeniowych. Zawartość grup OH określano na podstawie idealnego wzoru strukturalnego. Stosunek atomowy $\text{Cu}/(\text{As} + \text{P})$ wahał się w zakresie od 1,87 do 2,02, co jest zbliżone do wartości teoretycznej 2,00 charakterystycznej dla danej struktury minerału, potwierdzając brak obecności wtórnych lub amorficznych produktów w otrzymanych osadach.

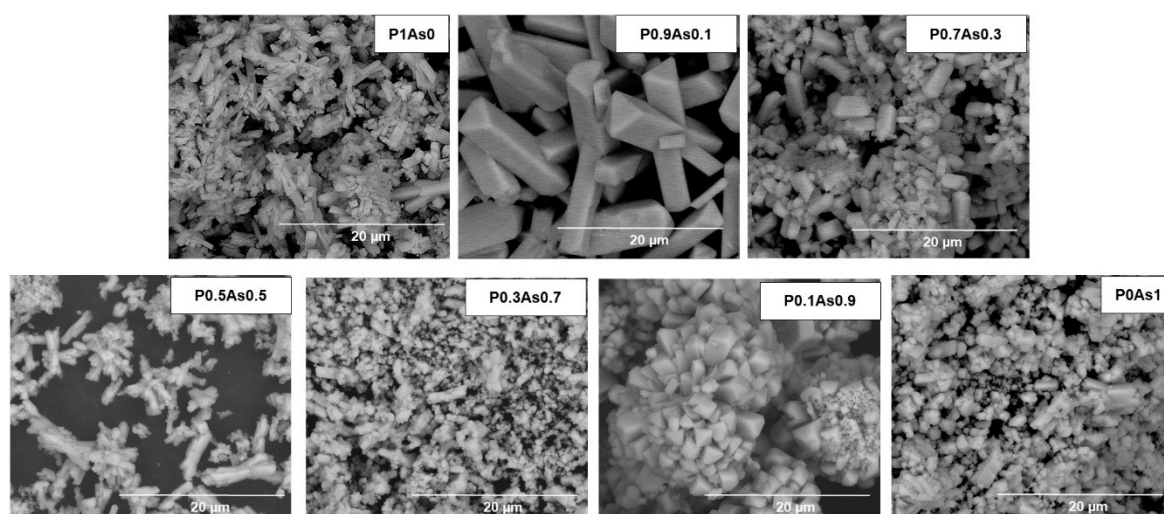


Figura 41. Porównanie morfologii kryształów dla syntetycznych serii roztworów stałych LIB - OLI (obrazy SEM).

Tabela 4. Skład syntetycznych przedstawicieli serii roztworów stałych LIB – OLI.

Próbka	Założony skład chemiczny	Cu/ (As+P)	Obliczony skład chemiczny	Cu/ (As+P)
P1As0	$\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}^*$		$\text{Cu}_2\text{P}_{1.07}\text{O}_{4.47}\text{OH}$	1,87
P0.9As0.1	$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.9},\text{As}_{0.1})\text{O}_4\text{OH}$		$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.95},\text{As}_{0.12})\text{O}_{4.02}\text{OH}$	1,87
P0.7As0.3	$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.7},\text{As}_{0.3})\text{O}_4\text{OH}$		$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.75},\text{As}_{0.35})\text{O}_{3.92}\text{OH}$	1,82
P0.5As0.5	$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.5},\text{As}_{0.5})\text{O}_4\text{OH}$	2,00	$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.51},\text{As}_{0.48})\text{O}_{3.66}\text{OH}$	2,02
P0.3As0.7	$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.3},\text{As}_{0.7})\text{O}_4\text{OH}$		$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.35},\text{As}_{0.72})\text{O}_{4.89}\text{OH}$	1,87
P0.1As0.9	$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.1},\text{As}_{0.9})\text{O}_4\text{OH}$		$\text{Cu}_2(\text{P}_{0.12},\text{As}_{0.93})\text{O}_{4.87}\text{OH}$	1,90
P0As1	$\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$		$\text{Cu}_2\text{As}_{1.05}\text{O}_{4.39}\text{OH}$	1,90

* OH przyjęte teoretycznie

Aby lepiej zrozumieć wpływ składu chemicznego na właściwości fizykochemiczne serii roztworu stałego LIB-OLI, przeprowadzono analizę powierzchni właściwej metodą BET oraz zbadano jej związek z morfologią i aktywnością fotokatalityczną materiałów. Wyniki przedstawione są na Figurze 42. Zakres wartości powierzchni właściwej wynosi od 2,66 m²/g dla próbki P0.1As0.9 do 10,72 m²/g dla próbki P0.7As0.3. Ogólnie rzecz biorąc, powierzchnia właściwa tych próbek jest stosunkowo niska, co ogranicza ich zdolność do adsorpcji barwnika metylenowego (MB). Wraz ze wzrostem udziału arsenu kosztem fosforu obserwuje się spadek powierzchni właściwej, a związek ten jest niemal liniowy, z wartością współczynnika determinacji R² wynoszącą 0,77. Ze względu na ograniczoną ilość materiału oraz niską powierzchnię właściwą, dane uzyskane z pomiarów adsorpcji azotu nie pozwoliły na precyzyjne określenie rozkładu porów i ich objętości. W związku z tym, wartości BET należy traktować jako względne wskaźniki rozwoju powierzchniowego w danej serii, a nie jako pełny opis tekstury materiałów.

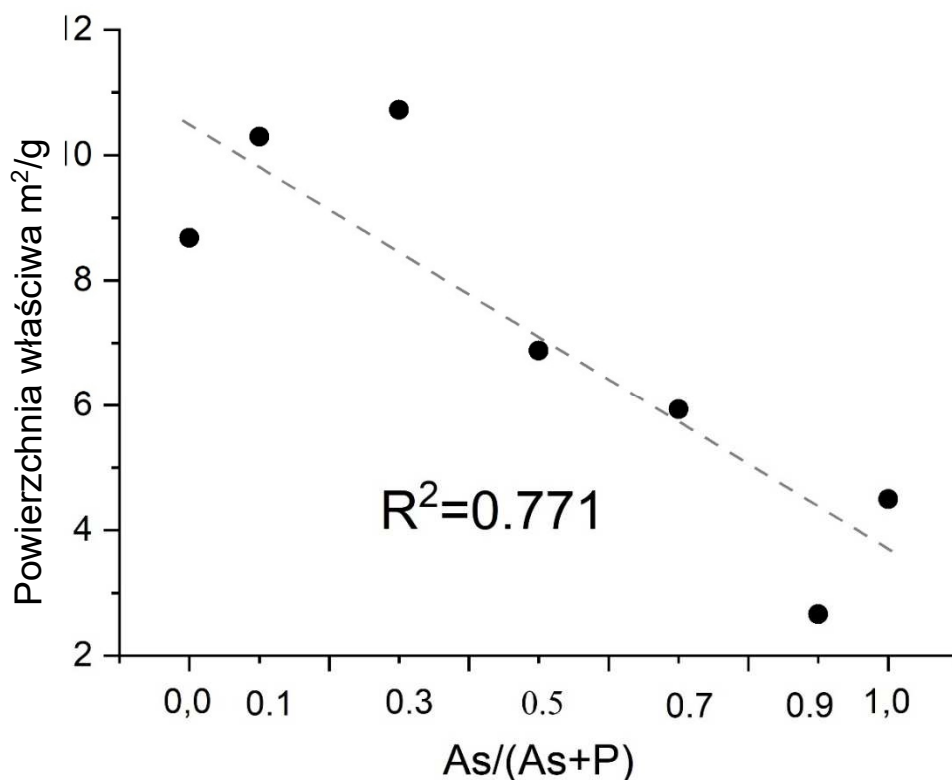


Figura 42. Korelacja wielkości powierzchni właściwej BET z podstawieniem As-P .

6.4 Wyznaczanie pH zerowego ładunku serii $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH} - \text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

Znajomość właściwości powierzchniowych serii roztworów stałych LIB - OLI jest istotna z technologicznego punktu widzenia. Pomiary potencjału zeta (ZP) wykorzystano do weryfikacji stabilności zawiesin badanych układów, określenia możliwości adsorpcji barwnika MB na nośnikowych fotokatalizatorach oraz skorelowania punktu zerowego ładunku pH_{PZC} z wynikami uzyskanymi metodą BET [249]. Figura 43 przedstawia odpowiednio wartości potencjału zeta i punktu zerowego ładunku. Pomiary przeprowadzono w zakresie pH od 2,5 do 9. W zależności od środowiska zmienia się wartość ładunku powierzchniowego i punkt zerowego ładunku dla próbek z szeregu LIB-OLI. pH_{PZC} zmienia się od 4,014 dla P0.3As0.7 do 5,746 dla P0As1. Maksymalna dodatnia wartość pH_{PZC} wynosi od 8,4 do 18,56 mV w zakresie pH od 2,5 do 4,0. W zakresie pH od 4,014 do 9,5 potencjał zeta ma wartość ujemną. Maksymalne wartości ujemne wahają się od -39,8 do -48,03 mV. Próbki wykazują wartość ujemną w szerszym zakresie pH (~4,0–9,5) niż dodatnią (2,0–4,0). Ujemna wartość potencjału powierzchniowego sugeruje interakcję materiału z kationami.

Ponieważ błękit metylenowy jest barwnikiem kationowym rozpuszczalnym w wodzie, może to poprawić skuteczność usuwania tych jonów z systemów wodnych, co może być istotne w przypadku testów z użyciem barwnika MB. Należy pamiętać, że wyniki mierzone w ekstremalnych warunkach mogą być mniej wiarygodne ze względu na fakt, że libetenit i oliwent mogą ulegać w pewnym stopniu rozpuszczaniu przy ekstremalnie wysokim lub niskim pH [207].

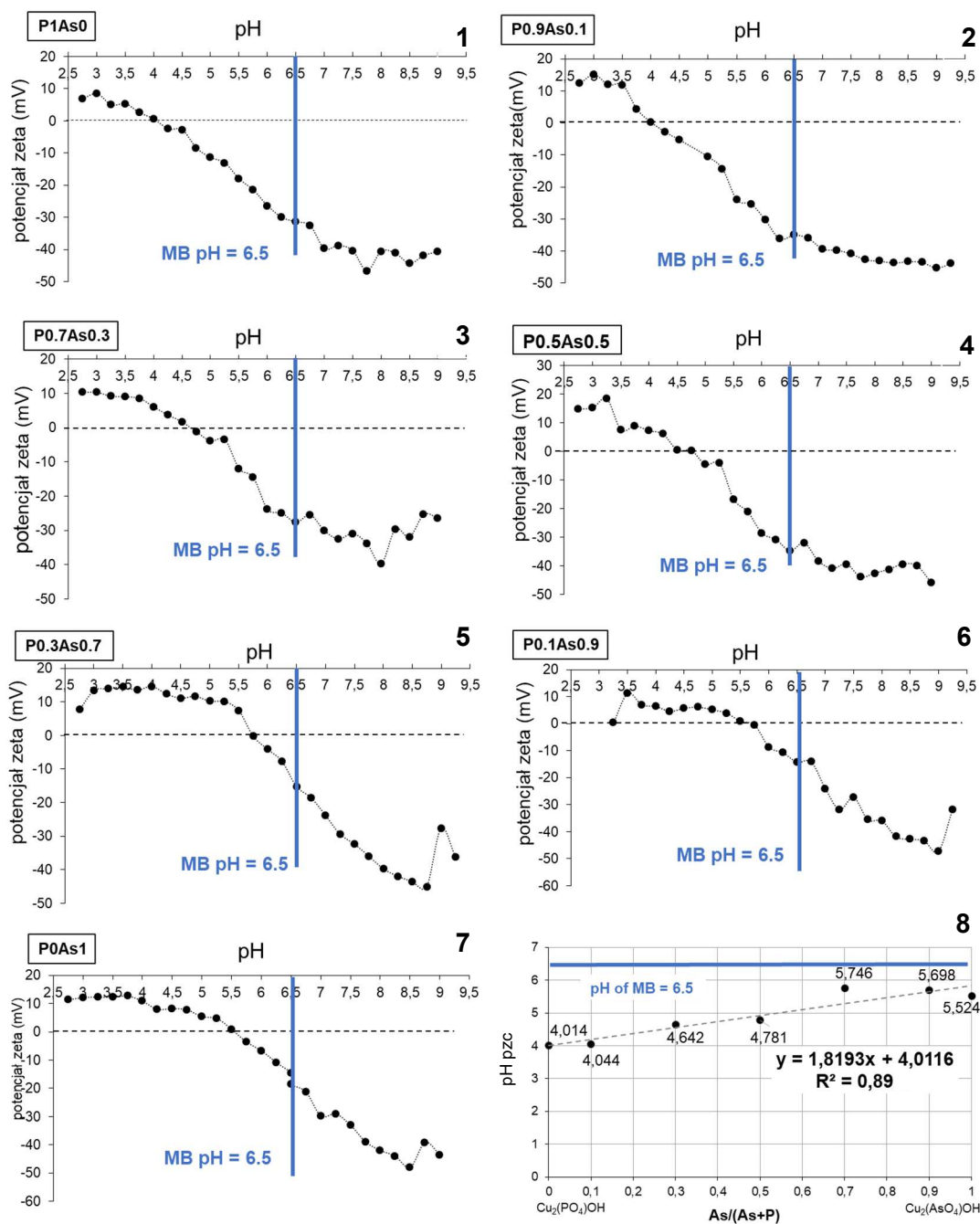


Figura 43. Potencjał zeta (wykresy 1-7) i pH_{PZC} (8) wyznaczono dla serii roztworów stałych LIB – OLI. pH MB równe 6,5 oznaczono zieloną pionową linią.

Wśród wszystkich badanych fotokatalizatorów tej serii, próbka P0.3As0.7 o powierzchni $10,72 \text{ m}^2/\text{g}$ wykazała najwyższą wartość pH_{PZC} (5,746 pH). Jak pokazano na Figurze 44, istnieje bezpośrednia korelacja ($R^2 = 0,69$) między pH_{PZC} a właściwościami teksturalnymi (BET) fotokatalizatorów. Dla próbki P0.9As0.1 o powierzchni właściwej $2,66 \text{ m}^2/\text{g}$ pH_{PZC} wynosi 4,014 pH. Punkt zerowego ładunku przesuwają się w stronę niższych wartości pH wraz ze wzrostem powierzchni właściwej próbek. Materiały o mniejszej powierzchni właściwej (większe cząstki) wykazują wyższy pH_{PZC} z kilku powodów. Wartość punktu zerowego ładunku jest silnie zależna od właściwości powierzchniowych, takich jak gęstość grup hydroksylowych (-OH) oraz reaktywność powierzchni. Materiały o mniejszej powierzchni właściwej mają niższą gęstość grup hydroksylowych odpowiedzialnych za reakcje protonacji i deprotonacji. Mniejsza liczba dostępnych grup -OH ogranicza interakcje z protonami (H^+) lub jonami hydroksylowymi (OH^-), co sprawia, że powierzchnia jest mniej reaktywna na zmiany pH, stabilizując pH_{PZC} na wyższym poziomie pH [250]. Mniejsza powierzchnia właściwa zazwyczaj wiąże się z mniejszą ilością defektów powierzchniowych i niższą energią powierzchniową. Z kolei materiały o większej powierzchni właściwej (mniejsze cząstki) charakteryzują się większą liczbą defektów i niesaturacyjnych atomów na powierzchni, co zwiększa ich reaktywność i sprzyja adsorpcji protonów (H^+) lub jonów hydroksylowych (OH^-). Ta zwiększona adsorpcja może przesunąć pH_{PZC} ku niższym wartościom pH, czego nie obserwuje się tak wyraźnie w mniej reaktywnych powierzchniach o mniejszej powierzchni właściwej [251]. Specyficzna adsorpcja jonów na granicy faz stała-ciecz odgrywa kluczową rolę [252]. Większa powierzchnia umożliwia większą adsorpcję jonów, takich jak hydroksylowe (OH^-), co zmniejsza ładunek powierzchniowy i przesuwają punkt zerowego ładunku w stronę niższych wartości pH. Natomiast materiały o mniejszej powierzchni właściwej wykazują ograniczoną adsorpcję jonów, co prowadzi do stabilizacji ładunku powierzchniowego przy wyższych wartościach pH. Podsumowując, mniejsza powierzchnia właściwa powoduje wyższą wartość punktu zerowego ładunku ze względu na niższą gęstość grup hydroksylowych, mniejszą reaktywność powierzchni oraz ograniczoną specyficzną adsorpcję jonów, co stabilizuje ładunek powierzchniowy przy wyższym pH w porównaniu z materiałami o większej powierzchni właściwej. Należy jednak pamiętać, że powierzchnia właściwa badanych próbek jest stosunkowo niewielka więc nie należy przeceniać wpływu tego parametru na inne właściwości materiału.

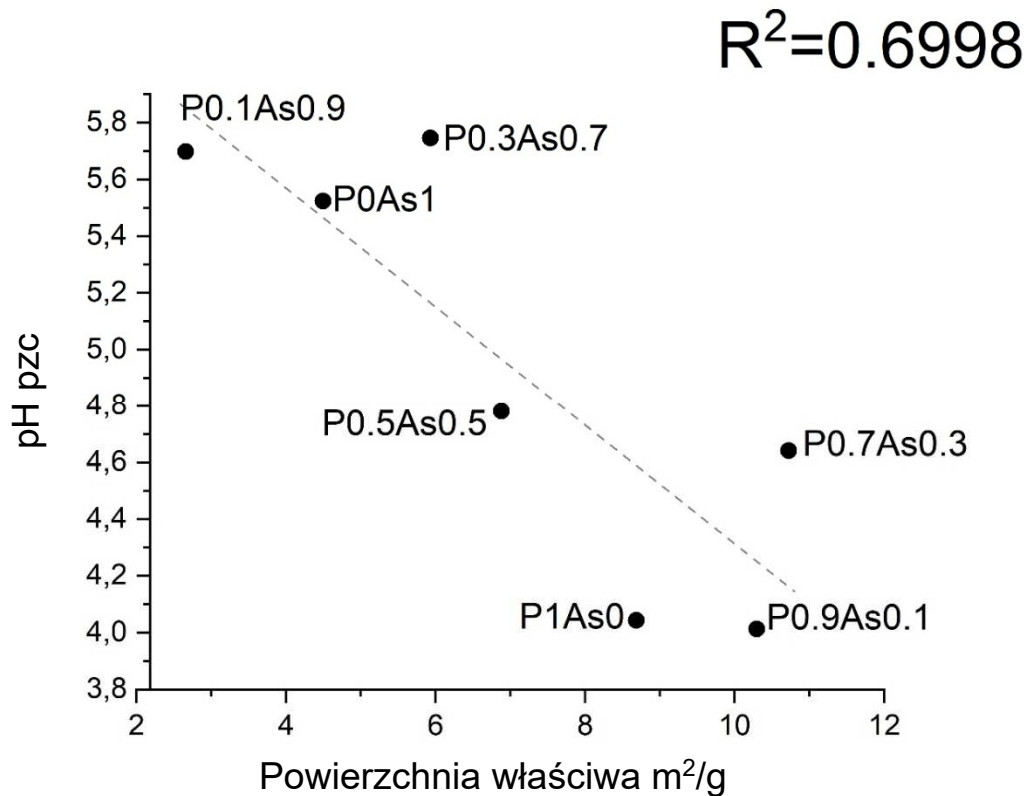


Figura 44. Korelacja między powierzchnią właściwą BET a punktem zerowego ładunku (pH_{pzc}) dla serii roztworów stałych LIB-OLI.

6.5 Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni FTIR serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

Widma w podczerwieni (IR) są kluczowym narzędziem do badania struktury i właściwości chemicznych minerałów fosforanowych i arsenianowych. Analiza tych widm pozwala na identyfikację charakterystycznych drgań molekularnych związanych z grupami $(\text{PO}_4)^{3-}$ oraz $(\text{AsO}_4)^{3-}$, a także na ocenę wpływu substytucji jonów na strukturę krystaliczną. W niniejszym podrozdziale przedstawiono szczegółową analizę widm IR syntetyzowanych roztworów stałych z serii LIB-OLI, co umożliwia ocenę efektów podstawienia arsenu na miejsce fosforu w ich strukturze. Wyniki te są kluczowe dla zrozumienia korelacji między składem chemicznym a właściwościami optycznymi i strukturalnymi badanych materiałów.

Widma absorpcyjne w podczerwieni (IR) minerałów arsenianowych i fosforanowych, takich jak apatyt, libetenit, oliwenit, mimetyt i inne, były szeroko badane przez wielu autorów [253] [248] [254] [255] [256]. W widmach LIB, OLI oraz ich roztworów stałych

dominują intensywne pasma absorpcji związane z grupami $(\text{PO}_4)^{3-}$ oraz $(\text{AsO}_4)^{3-}$. Ogólnie, widmo LIB charakteryzuje się drganiami wibracyjnymi w zakresie 446-485 cm^{-1} (ν_2), 520-650 cm^{-1} (ν_4) oraz 861-1052 cm^{-1} (ν_3) [200], podczas gdy w widmie OLI dominują drgania ν_4 w zakresie 445-542 cm^{-1} oraz ν_3 w zakresie 794-952 cm^{-1} [255]. Drgania rozciągające grup OH obserwowane są dla LIB przy częstotliwościach 3472 i 813 cm^{-1} [200], natomiast dla OLI - przy 3435 i 952 cm^{-1} [255]. Pozycje i intensywności tych pasm zmieniają się w zależności od składu chemicznego oraz podstawień jonów, co prowadzi do licznych wariacji. Różnice w maksymalnych punktach poszczególnych typów drgań w różnych fazach mogą być wynikiem podstawień jonów lub zmian symetrii drgań. Niektóre pasma wykazują większą czułość na podstawienia niż inne.

Widma absorpcyjne w podczerwieni przedstawiono na Figurach 45 i 46. Zmiany pozycji pików przypisanych arsenianom, fosforanom oraz grupom OH wskazują na przesunięcia zależne od zmieniającego się składu fazowego. Intensywności pasm korelowały z zawartością fosforu i arsenu w strukturze, przy czym pasma fosforanowe wykazywały większą wrażliwość na podstawienia arsenu niż pasma arsenianowe na podstawienia fosforu. Podstawienie arsenu (As) na fosfor (P) w strukturze LIB spowodowało przesunięcie pasm absorpcyjnych $(\text{PO}_4)^{3-}$ w kierunku niższych liczb falowych w zakresie 446-650 cm^{-1} . W zakresie 958-1084 cm^{-1} zaobserwowano dwa pasma przesuujące się ku wyższym liczbom falowym oraz jedno przesuujące się w stronę niższych wartości. Wpływ podstawienia fosforu przez arsen w strukturze OLI na pozycję pasm $(\text{AsO}_4)^{3-}$ był natomiast mało wyraźny w całym zakresie spektralnym.

Najbardziej intensywne pasmo w widmie LIB, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania P-O (ν_3), charakteryzuje się stosunkowo dużą szerokością i jest zlokalizowane w pobliżu 1052 cm^{-1} , z dodatkowym pikiem przy 958 cm^{-1} na skłonie po stronie niższych liczb falowych. Zwiększenie udziału arsenu prowadziło do rozszczepienia tego pasma przy składzie P_{0.3}As_{0.7} oraz pojawienia się dodatkowego pików przy 1080 cm^{-1} , co sugeruje zmianę symetrii tetraedru fosforanowego. Ponadto, pasmo $\nu_{3a}-(\text{PO}_4)^{3-}$ przy 958 cm^{-1} w próbce P₁As₀ przesunęło się do 984 cm^{-1} w P_{0.1}As_{0.9}, podczas gdy $\nu_{3b}-(\text{PO}_4)^{3-}$, początkowo przy 1052 cm^{-1} , przesunęło się w przeciwnym kierunku do 1036 cm^{-1} . Powiększenie rozmiarów tetraedru w strukturze skutkuje wydłużeniem wiązań i w konsekwencji zmianami w drganiach ν_3 [257]. Zaobserwowano również spadek intensywności pasm wraz ze wzrostem zawartości arsenu, co wiązało się z obniżeniem zawartości fosforu.

W przypadku głównego drgania ν_4 kąta O-P-O, przesunięcie w widmie LIB następowało liniowo od 610 cm^{-1} (P1As0) do 598 cm^{-1} (P0.1As0.9), podobnie jak dla drgania ν_2 , które zmieniło się z 446 do 441 cm^{-1} . Wraz ze wzrostem zawartości As zaobserwowano również spadek intensywności pasm.

W widmie OLI najintensywniejsze pasmo ν_3 , związane z drganiami As-O, pojawiała się przy 861 cm^{-1} , a następnie rozdzielało się na dwa pasma przy 861 i 795 cm^{-1} (Fig. 45 i 46). Zwiększające się podstawienie jonów fosforanowych przez $(\text{AsO}_4)^{3-}$ powodowało przesunięcie tego pasma ku wyższym liczbom falowym. Dodatkowe pasma na skłonie po stronie niższych liczb falowych zanikały dla próbki $\text{Po}_{0.3}\text{As}_{0.7}$. W niskim zakresie częstotliwości widma OLI (P0As1) wyraźnie widoczne było pasmo boczne ν_4 przy 542 cm^{-1} , wraz z dodatkowymi pasmami przy 445 i 493 cm^{-1} . Pozycja tego pasma zmieniała się nieznacznie w fazach pośrednich (Fig. 45 i 46).

Jak wspomniano wcześniej, LIB ($\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$) i OLI ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) mają różne struktury krystaliczne i symetrie a zmiana zachodzi w zakresie składu chemicznego 0.3-0.7 apfu. W związku z tym można oczekiwać współwystępowania dwóch faz. Jednakże specyficzne warunki krystalizacji, takie jak formowanie prekursora i powolna transformacja w podwyższonej temperaturze, sprzyjają dominacji jednej fazy. W rezultacie obecność drugiej fazy może pozostać niewykryta.

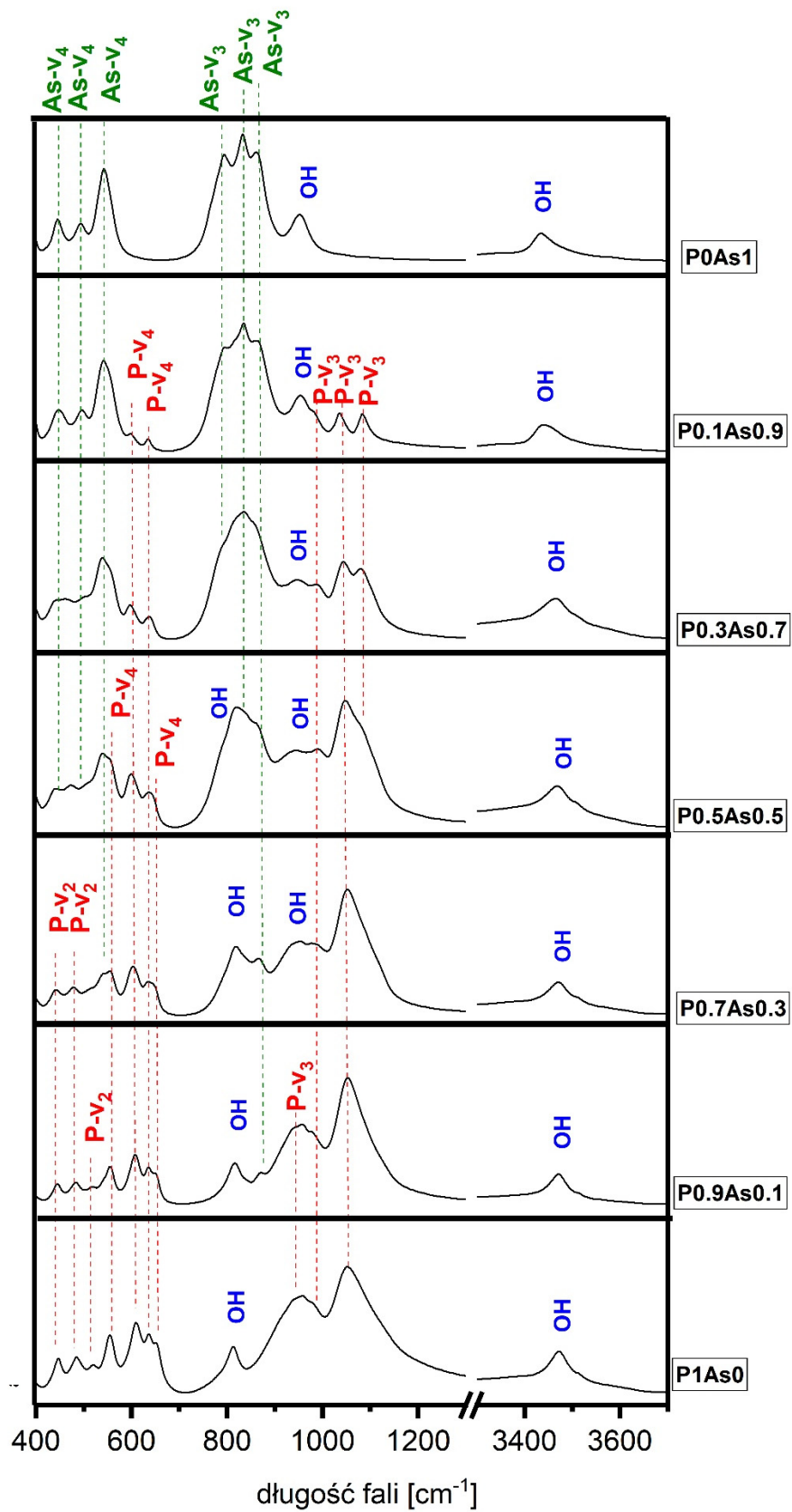


Figura 45. Widma absorpcyjne w podczerwieni serii roztworów stałych LIB-OLI w zakresie od 400 do 3700 cm^{-1} .

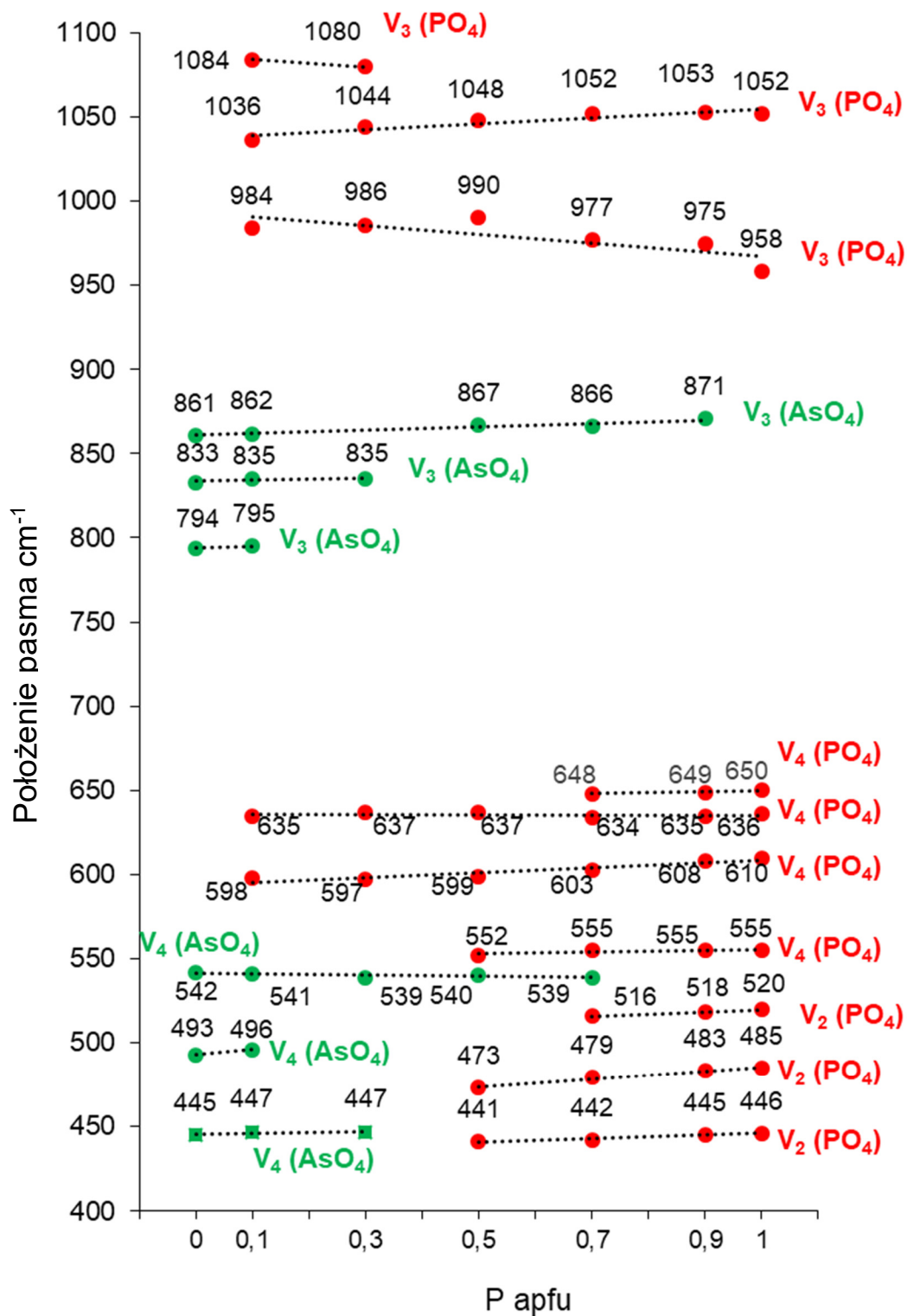


Figura 46. Systematyczne zmiany położenia pasm w widmach FTIR serii LIB-OLI w zależności od zawartości P.

Fotokatalityczne właściwości badanych związków są w dużej mierze związane z obecnością grup OH w ich strukturze krystalicznej. Dlatego kluczowe jest zrozumienie, jak podstawienie anionów $(\text{PO}_4)^{3-}$ przez $(\text{AsO}_4)^{3-}$ wpływa na charakterystykę drgań tych grup. Analiza przesunięć pasma rozciągającego grupy OH w widmach FTIR pozwala ocenić zmiany oddziaływań wewnątrz strukturalnych oraz siłę wiązań O-H w serii roztworów stałych LIB-OLI, co jest kluczowe dla zrozumienia mechanizmów fotokatalizy w tych materiałach.

Analiza zachowania pasm rozciągających i zginających grupy O-H w widmach FTIR serii roztworów stałych LIB-OLI została przedstawiona na Figurach 47 i 48. Pozycja pasma rozciągającego grupy OH przesuwa się od niższych liczb falowych w OLI (3433 cm^{-1}) do wyższych w LIB (3476 cm^{-1}) wraz ze wzrostem zawartości fosforu w serii roztworów stałych. Niższa liczba falowa drgań rozciągających w OLI wskazuje na silniejsze wiązanie O-H w tej fazie. Siła tych wiązań jest prawdopodobnie bardziej zależna od podstawienia atomów $(\text{AsO}_4)^{3-}$ w miejsce atomów tlenu $(\text{PO}_4)^{3-}$, które są najbliższymi sąsiadami atomu wodoru (poza własnym tlenem), niż od tetraedrycznego układu metalu z grupą OH. Przesunięcie pozycji pasma nie przebiega liniowo, lecz wykazuje podobne trendy jak zmiany parametrów komórki elementarnej (Fig. 38), z wyraźnym „skokiem” wokół próbki P0.3As0.7. Różnice w symetrii punktowej miejsc tlenu grupy OH między strukturą jednoskośną OLI a rombowa LIB prawdopodobnie odpowiadają za tę dyskontynuację, która współwystępuje ze zmianami wymiarów komórki (a, b, c). Charakterystyczne cechy tego zjawiska ujawniają się w rozciągających pasmach O-H, które wymagały dekompozycji ze względu na skomplikowany kształt i szerokość. Ponadto obserwowano także pasma drgań zginających grupy OH, które przesuwały się w przeciwnym kierunku, od 821 do 813 cm^{-1} i od 954 do 939 cm^{-1} wraz ze wzrostem zawartości fosforu. Jednak dokładna lokalizacja tych pasm jest mniej pewna ze względu na nakładanie się z pasmami $\nu_4(\text{PO}_4)$ i $\nu_3(\text{AsO}_4)$, dlatego przesunięcie to nie zostało szczegółowo analizowane. Ta substytucja wpływa na lokalne środowisko grupy OH poprzez modyfikację geometrii i siły wiązań wodorowych oraz rozmieszczenia ładunków w sieci krystalicznej. Wyraźne obniżenie położenia pasma OH w fazach bogatych w arsen wskazuje, że w tych warunkach dominują oddziaływania strukturalne wywołane większym anionem $(\text{AsO}_4)^{3-}$.

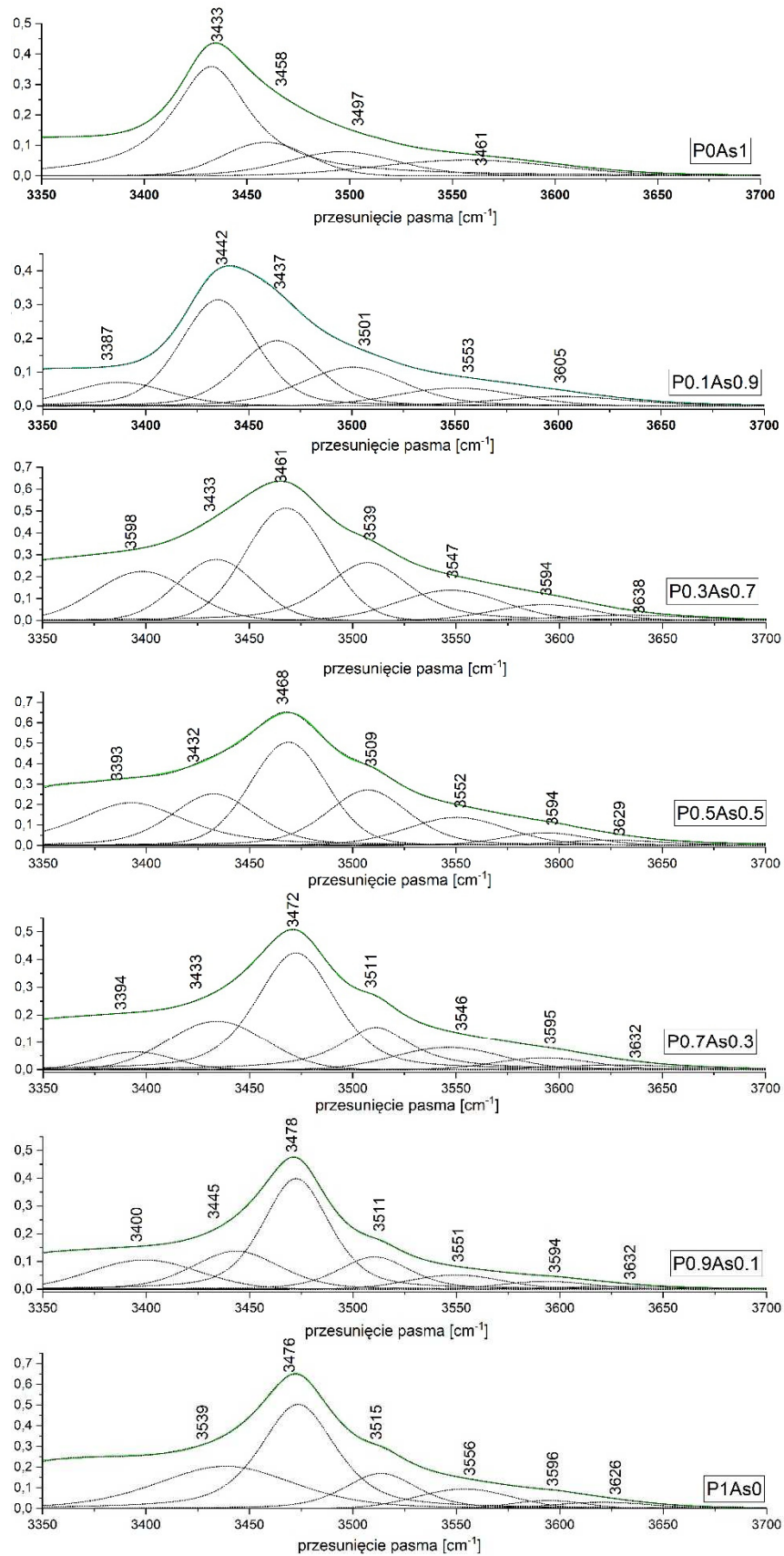


Figura 47. Dekonwolucja drgań rozciągających OH w widmach FTIR serii roztworów stałych LIB-OLI.

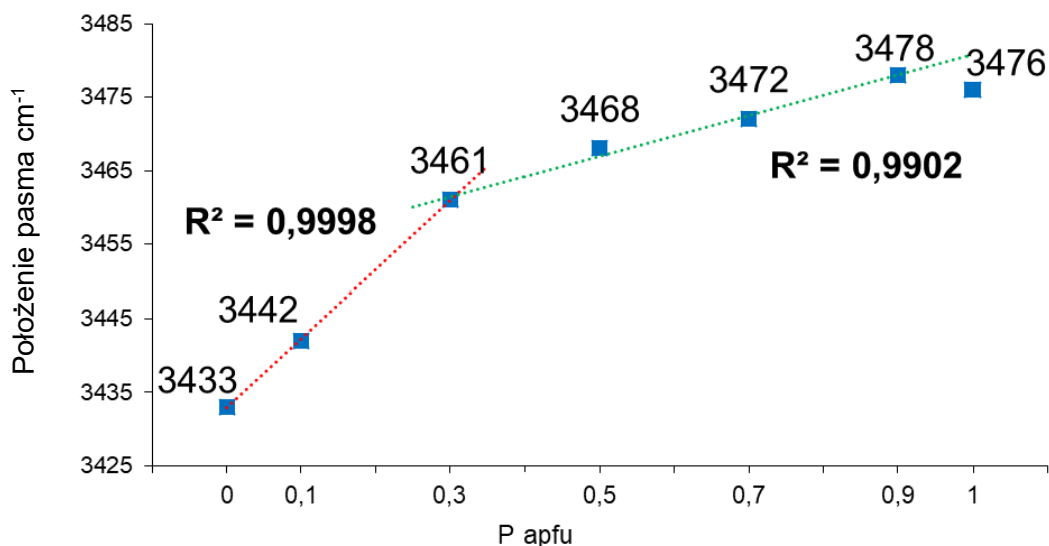


Figura 48. Systematyczne zmiany położenia pasma OH w widmach FTIR serii LIB-OLI w zależności od zawartości P.

6.6 Spektroskopia Ramana serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH} - \text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

Aby potwierdzić i uzupełnić wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii IR, zastosowano technikę Ramana jako metodę uzupełniającą. Analiza widm Ramana pozwala na bardziej szczegółowe rozpoznanie wibracji molekularnych oraz zmian strukturalnych zachodzących w całym zakresie faz serii stałych roztworów LIB-OLI. Pozycje średnich pasm Ramana zostały zmierzone w zakresie od 100 do 4000 cm^{-1} dla wszystkich syntetycznych faz serii roztworów stałych LIB-OLI. Pasma w obszarach wibracyjnych od 150 do 1200 cm^{-1} oraz od 3450 do 3550 cm^{-1} zostały przedstawione na Figurach 48 i 49.

Widmo Ramana czystego LIB cechuje się kilkoma wyraźnymi pikami, w tym wyraźnym pasmem przy 3475 cm^{-1} , przypisanym drganiom rozciągającym grupy hydroksylowej, oraz pasmem przy 815 cm^{-1} , związanym z drganiami zginającymi tej grupy. Ponadto, widmo obejmuje pasma w czterech zakresach liczby falowej: 100-350, 380-500, 500-700 oraz 870-1200 cm^{-1} . Pierwszy zakres odpowiada drganiom sieci krystalicznej, podczas gdy pozostałe zakresy odpowiadają wewnętrznym modom drgań tetraedrycznego anionu $(\text{PO}_4)^{3-}$, oznaczonym jako ν_2 , ν_4 , ν_1 i ν_3 . Dla wolnego tetraedru $(\text{PO}_4)^{3-}$ zaobserwowano następujące częstotliwości drgań: ν_1 (tryb symetrycznego rozciągania P-O) przy 971 cm^{-1} o symetrii A_1 ; ν_2 (zginanie O-P-O) przy 420 cm^{-1}

o symetrii E; ν_3 (asymetryczne rozciąganie P-O) przy 1017 i 1050 cm^{-1} o symetrii T_2 oraz ν_4 (zginanie O-P-O) przy 567 cm^{-1} , również o symetrii T_2 [191] [258] [259].

Podobne cechy można dostrzec w widmie Ramana czystego OLI, gdzie wyraźne pasmo przy 3475 cm^{-1} jest związane z drganiami rozciągającymi grupy hydroksylowej. Drgania sieci krystalicznej są reprezentowane przez pasma Ramana w zakresie 100-300 cm^{-1} . Symetryczne drgania rozciągające ν_1 (A_1) przy 855 i 817 cm^{-1} odpowiadają pozycjom asymetrycznego rozciągania ν_3 (F_2), podczas gdy drgania zginające kąt O-As-O ν_2 (E) pojawiają się przy 344 cm^{-1} , a drgania zginające ν_4 (F_2) przy 310, 421, 514 i 552 cm^{-1} [260] [261].

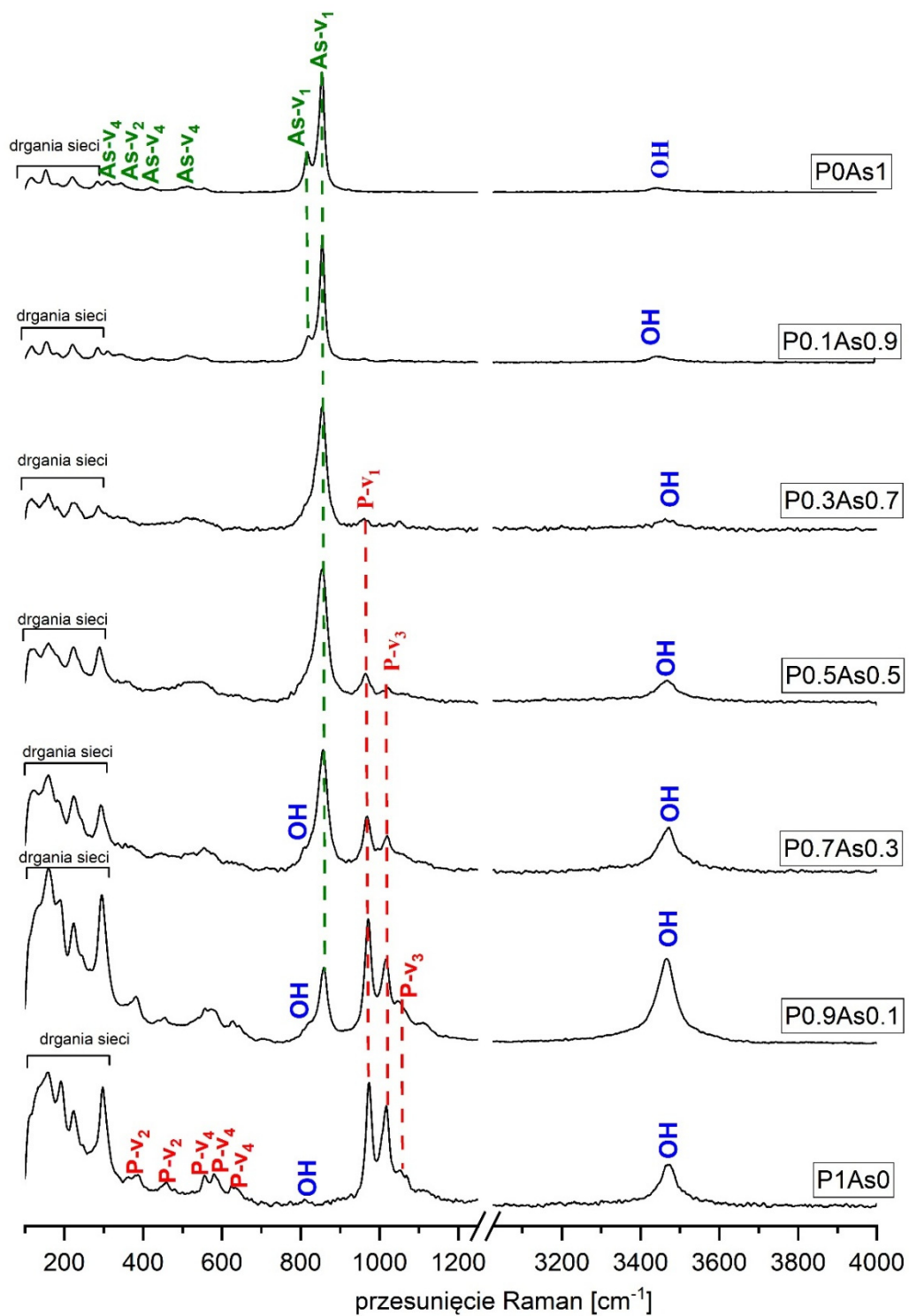


Figura 49. Położenie pasm w widmach Ramana serii roztworów stałych LIB-OLI.

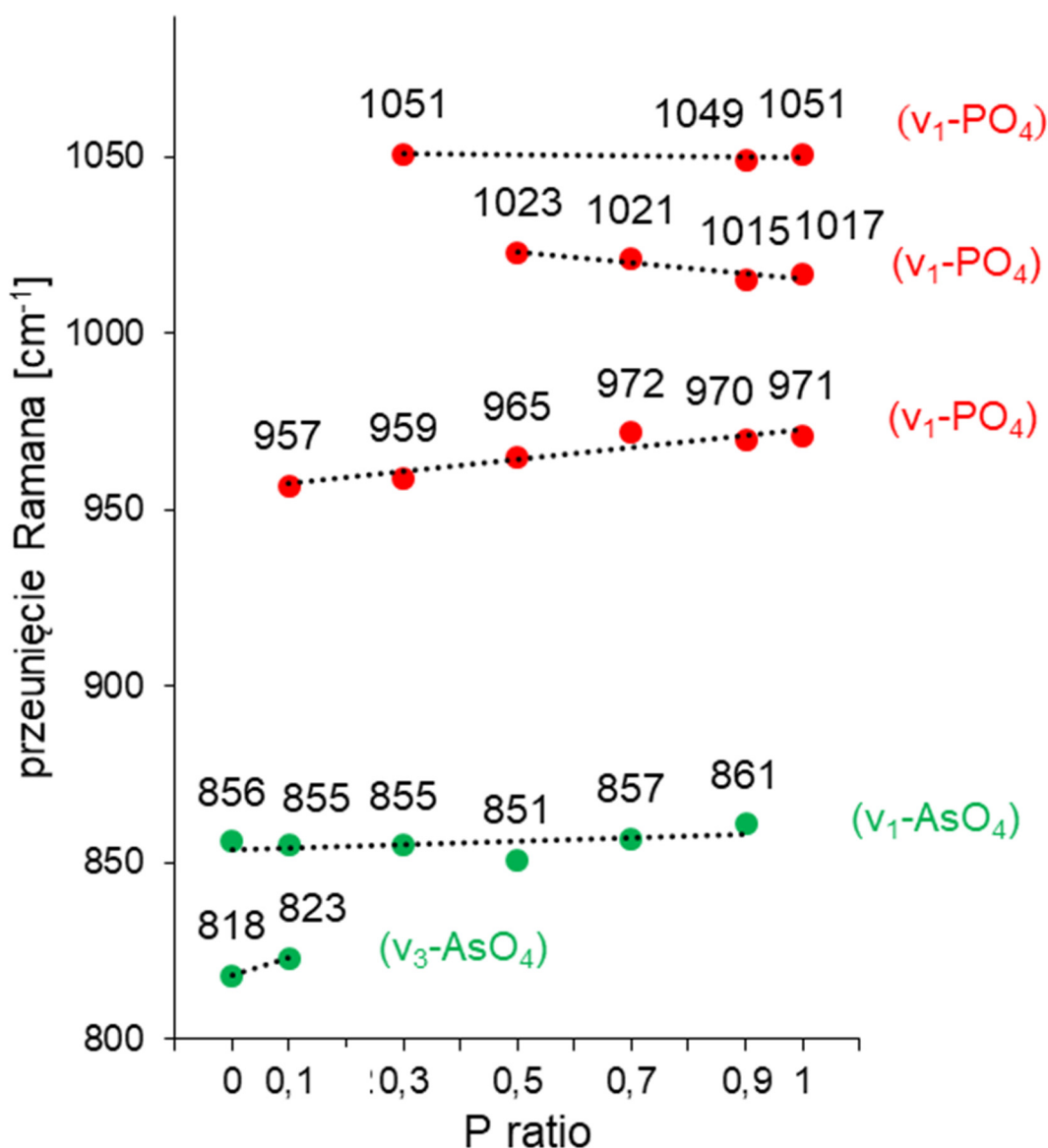


Figura 50. Systematyczne liniowe zmiany pozycji wybranych pasm Ramana dla arsenianu i fosforanu w zależności od składu chemicznego serii roztworów stałych LIB-OLI.

Pozycje pasm we wszystkich widmach serii zależały od zawartości arsenianów i fosforanów, wykazując systematyczne przesunięcie w kierunku niższych liczb falowych w miarę zastępowania anionów $(\text{PO}_4)^{3-}$ przez $(\text{AsO}_4)^{3-}$. To przesunięcie można wyjaśnić większą masą atomową arsenu w porównaniu z fosforem oraz osłabieniem wiązania X-O, (gdzie X oznacza P lub As) ponieważ długość i siła wiązania As-O są odpowiednio większe i słabsze niż wiązania P-O [262]. Ponadto, ponieważ w stanie izolowanym cząsteczka zazwyczaj wykazuje wyższą symetrię niż w strukturze krystalicznej,

zmniejszenie symetrii w krystalicznej strukturze arsenianów, takich jak oliwinit, prowadzi do obserwowanego rozszczepienia pasm wibracji ν_1 [263].

W widmie Ramana próbki OLI, najsilniejszy pik odpowiadający drganiom wiązania As-O rozdzielił się na dwa odrębne pasma przy 856 i 817 cm^{-1} (Figura 49 i 50). Zgodnie z propozycją Sumin de Portilla i in. [195], można je przypisać drganiom ν_3 oraz ν_1 . Wraz ze wzrostem zawartości P w serii roztworów, jedno z tych pasm (817 cm^{-1}) zanika, co prowadzi do znacznego poszerzenia pozostałego pasma (Fig 48). Identyfikacja pików przy około 856 i 817 cm^{-1} w próbce P0As1 oraz ich zanik w P0.3As0.7 uniemożliwia jednoznaczne przypisanie tych pasm do trybów ν_1 i ν_3 . Interpretacja zaniku tych drgań As-O jest niejednoznaczna i może wynikać z deformacji anionu arsenianowego spowodowanej izomorficzną substytucją przez fosforan.

W przypadku drgań $(\text{PO}_4)^{3-}$ jedno z dwóch pasm odpowiadających drganiom ν_3 P-O oraz pojedyncze pasmo związane z drganiami ν_1 zazwyczaj przesuwają się w kierunku niższych liczb falowych wraz ze wzrostem zawartości fosforu, z wyjątkiem pasma ν_3 (około 1017 cm^{-1}), które przesuwa się w kierunku wyższych liczb falowych (Fig. 48). Zmiany te można przypisać modyfikacji siły wiązań X-O ($X = \text{As}, \text{P}$), różnicy mas atomowych między fosforem a arsenem oraz deformacji tetraedru fosforanowego wywołanej izomorficznym podstawieniem arsenianu [254]. Podobnie jak wcześniej, z powodu specyficznej metody krystalizacji, nie udało się wykryć jednoczesnej obecności obu faz w zakresie składu chemicznego od 0,3 do 0,7 apfu.

Podobną zależność dla grup OH jak w widmach FTIR zaobserwowano również w widmach Ramana (Fig. 50 i 51). Pozycja pików przypisanego drganiom grupy OH przesuwała się w kierunku wyższych liczb falowych wraz ze wzrostem zawartości fosforu, od 3437 cm^{-1} w próbce OLI do 3476 cm^{-1} w LIB. Podobnie jak w analizie FTIR, wykres korelacji pozycji pasma z składem chemicznym wykazywał skokową zmianę w okolicy próbki P0.3As0.7.

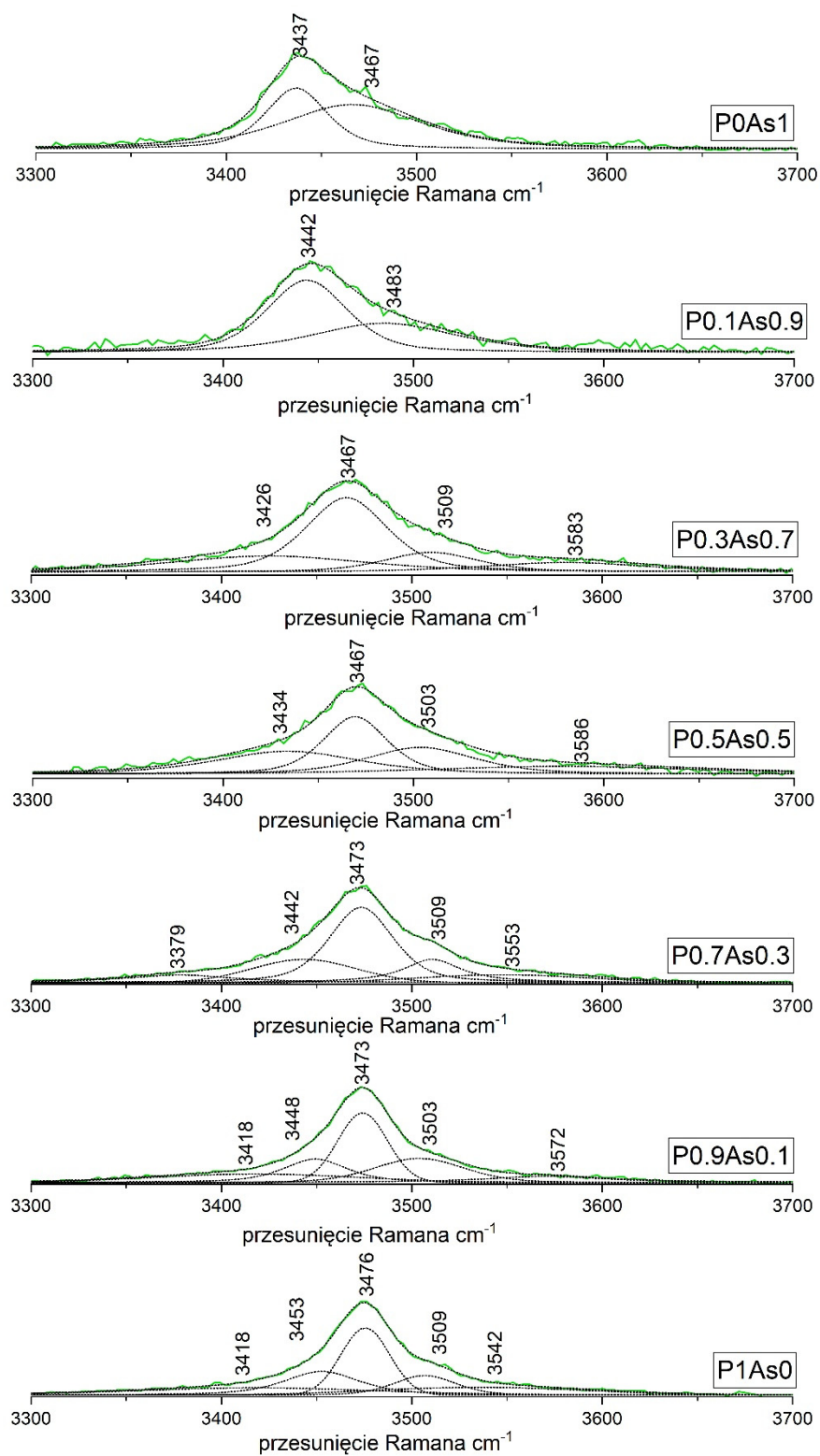


Figura 51. Dekonwolucja drgań OH w widmach Ramana szeregu roztworów stałych LIB-OLI.

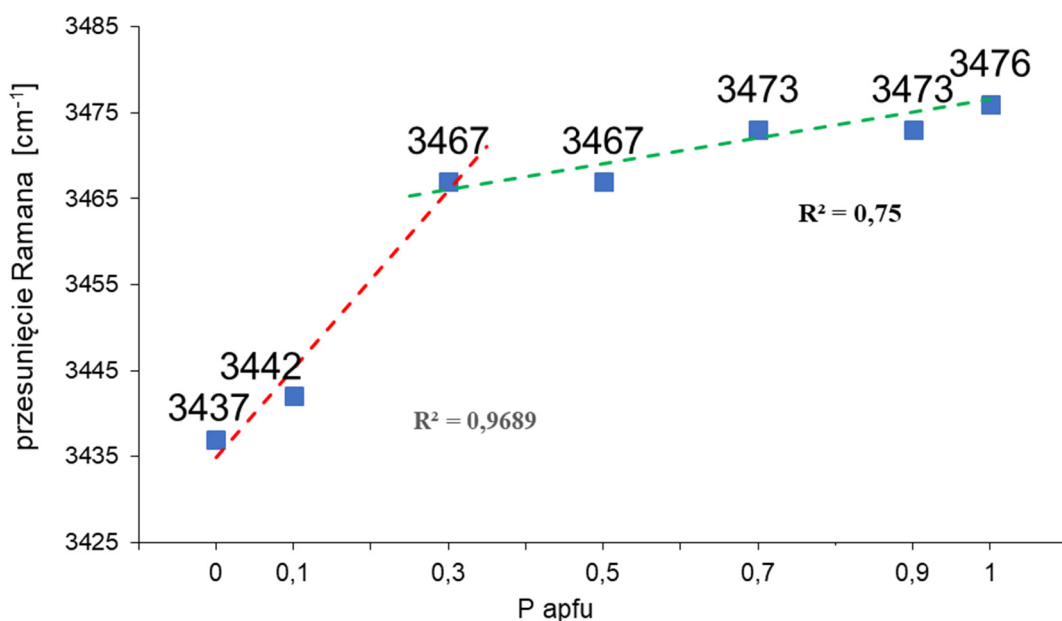


Figura 52. Zmiany położenia drgań OH w widmach Ramana szeregu roztworów stałych LIB-OLI.

6.7 Eksperyment fotokatalizy serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH} - \text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$

Skuteczność fotokatalityczną serii stałych roztworów LIB-OLI w rozkładzie błękitu metylenowego (MB) w roztworze o pH 6,5 oceniano na podstawie zawiesin wodnych poszczególnych członków serii, naświetlanych światłem widzialnym. Na Figurze 52 i 53 przedstawiono stopień degradacji MB w zależności od czasu ekspozycji w obecności różnych fotokatalizatorów. Fotodegradacja MB z udziałem wszystkich próbek z serii LIB-OLI była znacznie wyższa niż w eksperymencie kontrolnym (bez obecności fotokatalizatora) oraz od wyników uzyskanych dla TiO_2 , stosowanego jako fotokatalizator referencyjny. Po 6 godzinach degradacja MB wynosiła od 34,15% dla próbki P0As1 do 57,16% dla próbki P0.9As0.1. Pozostałe próbki wykazały następujące wartości: P0.1As0.9 - 36,18%, P0.3As0.7 - 38,27%, P0.5As0.5 - 52,39%, P0.7As0.3 - 54,42% oraz P1As0 - 56,14%. Wyższa efektywność próbek P0.9As0.1, P1As0 i P0.7As0.3 może być przypisana obecności ładunków ujemnych na ich powierzchni oraz większej różnicy między punktem izoelektrycznym tych próbek a pH roztworu MB (6,5). Pozytywnie naładowany kationowy barwnik MB może być silnie przyciągany do ujemnie naładowanej powierzchni próbek o wysokim ładunku ujemnym dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym. Ta interakcja zwiększa zdolność adsorpcji barwnika, co przekłada się

na wyższą skuteczność degradacji. Z kolei próbki P0As1, P0.1As0.9 oraz P0.3As0.7 wykazały niższą efektywność (odpowiednio 34,15%, 36,18% i 38,27%), prawdopodobnie z powodu mniejszego odpychania elektrostatycznego między ujemnie naładowanymi powierzchniami a kationowym barwnikiem. Wyniki te są w pełni zgodne z danymi opublikowanymi wcześniej w literaturze [200].

Fotodegradacja błękitu metylenowego (MB) przez serię stałych roztworów LIB-OLI pod działaniem światła widzialnego odbywa się poprzez dobrze udokumentowany mechanizm rodnikowy, typowy dla miedziowych fotokatalizatorów. Pod wpływem światła powstają pary elektronów i dziur, które generują reaktywne formy tlenu, takie jak aniony ponadtlenkowe ($\bullet\text{O}_2^-$), rodniki hydroksylowe ($\bullet\text{OH}$) oraz jony dziur (h^+). Te reaktywne gatunki chemiczne oddziałują z cząsteczkami MB, prowadząc do ich stopniowej demetylacji, rozrywania układu sprzężonych wiązań oraz ostatecznej mineralizacji do dwutlenku węgla i wody. Opisany proces jest spójny z obserwowanymi właściwościami powierzchniowymi i teksturalnymi badanych próbek, co pozwala na kompleksowe wyjaśnienie uzyskanych wyników degradacji [264].

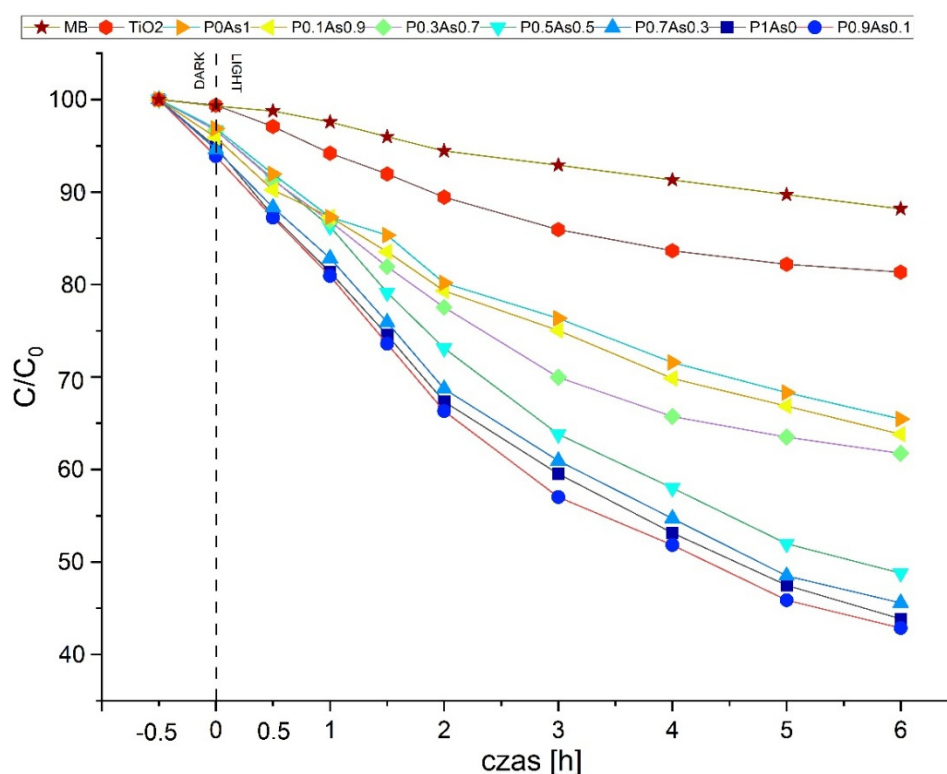


Figura 53. Kinetyka degradacji MB w obecności faz syntetycznych z szeregu roztworów stałych LIB – OLI oraz referencyjnego TiO₂ jako fotokatalizatorów.

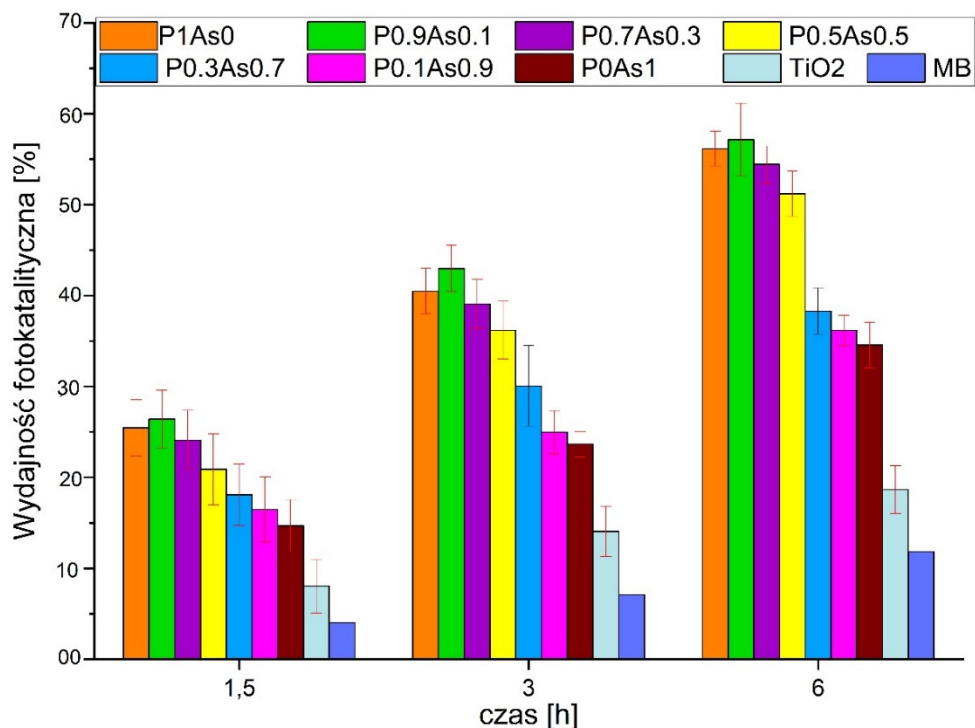


Figura 54. Wydajność fotokatalityczna po 1,5, 3 i 6 godzinach. Słupki błędów przedstawiają wielkości odchylenia standardowego wartości średnich z powtarzanych eksperymentów.

W celu potwierdzenia statystycznej istotności zaobserwowanych trendów w aktywności fotokatalitycznej w szeregu roztworów stałych LIB-OLI, przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) dla każdej próbki. Analiza opierała się na trzech niezależnych powtórzeniach eksperymentalnych, wykonanych w oddzielnych, lecz identycznie przygotowanych układach reakcyjnych. Takie podejście zapewniło, że wyniki odzwierciedlają nie tylko powtarzalność pomiarów, lecz także solidność eksperymentalną, eliminując potencjalne błędy związane z pojedynczym układem testowym.

Wyniki analizy ANOVA (Tabela 5) wykazały, że wszystkie próbki charakteryzowały się wysoce istotnymi różnicami w wydajności degradacji MB w czasie, przy wartościach p (Prob > F) w zakresie od $2,37 \times 10^{-16}$ do $1,71 \times 10^{-11}$ oraz wartościach F mieszczących się w przedziale około 47-150. Współczynniki determinacji (R^2) były konsekwentnie wysokie (>0,95), co wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu i niską wariancję wewnątrzgrupową. Współczynniki zmienności (CV) były również niskie (<5,2%), co potwierdza dobrą precyzję między powtórzeniami.

Otrzymane wyniki potwierdzają, że zaobserwowane różnice w efektywności fotokatalitycznej pomiędzy próbkami są statystycznie istotne i nie wynikają z losowej zmienności eksperymentalnej. W szczególności, spójna zależność pomiędzy zawartością fosforu, powierzchnią właściwą, reaktywnością grup OH oraz wydajnością degradacji MB została statystycznie zweryfikowana. Uwzględnienie niezależnie powtórzonych zbiorów danych wzmacnia wiarygodność przedstawionych trendów i wspiera interpretację zależności pomiędzy strukturą a aktywnością w szeregu LIB-OLI.

Tabela 5. Wyniki testu ANOVA dla LIB – OLI.

Cu ₂ PO ₄ OH					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1.01603	0.11289	149.532	2.36679·10 ⁻¹⁶
Error	20	0.0151	7.54971·10 ⁻⁴		
Total	29	1.03113			
R-Square	Coeff Var		Root MSE	Data Mean	
0.98536	0.03906		0.02748	0.70346	

Cu ₂ P _{0.9} As _{0.1} O ₄ OH					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1.11856	0.12428	97.64277	1.51616·10 ⁻¹⁴
Error	20	0.02546	0.00127		
Total	29	1.14402			
R-Square	Coeff Var		Root MSE	Data Mean	
0.97775	0.051		0.03568	0.69953	

Cu ₂ P _{0.7} As _{0.3} O ₄ OH					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	1.01357	0.11262	94.32421	2.12049·10 ⁻¹⁴
Error	20	0.02388	0.00119		
Total	29	1.03745			
R-Square	Coeff Var		Root MSE	Data Mean	
0.97698	0.04798		0.03455	0.72017	

Cu ₂ P _{0.5} As _{0.5} O ₄ OH					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	0.94254	0.10473	118.80078	2.24736·10 ⁻¹⁵
Error	20	0.01763	8.81534·10 ⁻⁴		
Total	29	0.96017			
R-Square	Coeff Var		Root MSE	Data Mean	
0.98164	0.03963		0.02969	0.74918	

Cu ₂ P _{0.3} As _{0.7} O ₄ OH					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	0.53092	0.05899	55.75269	3.30859·10 ⁻¹²
Error	20	0.02116	0.00106		
Total	29	0.55208			
R-Square		Coeff Var	Root MSE	Data Mean	
0.96167		0.04091	0.03253	0.79516	

Cu ₂ P _{0.1} As _{0.9} O ₄ OH					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	0.41152	0.04572	55.31147	3.5678·10 ⁻¹²
Error	20	0.01653	8.26679·10 ⁻⁴		
Total	29	0.42806			
R-Square		Coeff Var	Root MSE	Data Mean	
0.96138		0.03542	0.02875	0.81181	

Cu ₂ AsO ₄ OH					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	9	0.38626	0.04292	46.85647	1.71057·10 ⁻¹¹
Error	20	0.01832	9.15937·10 ⁻⁴		
Total	29	0.40458			
R-Square		Coeff Var	Root MSE	Data Mean	
0.95472		0.03676	0.03026	0.82331	

Zaobserwowano spadek efektywności degradacji wraz ze wzrostem zawartości arsenu (Fig. 54A). Linia trendu wyraźnie ilustruje tę ujemną korelację, z wysokim współczynnikiem determinacji $R^2 = 0,90$, co potwierdza silne dopasowanie danych do modelu liniowego oraz wiarygodność zaobserwowanego zjawiska. Natomiast na Figurze 54B widoczna jest dodatnia korelacja między efektywnością fotodegradacji MB a pozycją pasm OH w widmach IR: przesunięcie pasma OH w stronę wyższych liczb falowych wiąże się ze wzrostem aktywności fotokatalitycznej. Porównanie obu wykresów sugeruje, że podstawienie arsenu bezpośrednio wpływa na lokalne środowisko grup hydroksylowych na powierzchni, co z kolei oddziałuje na zdolności fotokatalityczne materiału. Mechanizm tego zjawiska można opisać następująco: wraz ze wzrostem zawartości As pozycja pasm OH przesuwa się na niższe liczby falowe, co odzwierciedla zmiany w otoczeniu grup hydroksylowych istotnych dla generowania reaktywnych form tlenu, takich jak rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) podczas fotokatalizy. Wyższa zawartość arsenu osłabia wiązania wodorowe grup OH i zmienia ich częstotliwość drgań, co skutkuje przesunięciem pasma OH w kierunku niższych liczb falowych. Taki spadek wartości liczby falowej wskazuje na zmniejszenie reaktywności grup hydroksylowych,

czyli obniżoną zdolność do tworzenia rodników $\cdot\text{OH}$, co koreluje ze zmniejszoną efektywnością fotokatalityczną. Natomiast próbki z pasmami OH na wyższych liczbach falowych wykazują bardziej aktywne i reaktywne grupy hydroksylowe, co sprzyja skuteczniejszej degradacji MB. Badania Cho et al. [200] oraz Ma et al. [265] podkreślają, że pozycja i reaktywność grup OH mają kluczowe znaczenie w procesach fotokatalitycznych. Wzrost zawartości As, powodujący przesunięcie pasma OH na niższe liczby falowe, świadczy o osłabieniu reaktywności tych grup na powierzchni i jest powiązany z obniżeniem efektywności fotokatalitycznej. Z kolei Bisaria et al. [35] zwracają uwagę, że grupy hydroksylowe na powierzchni są głównymi miejscami degradacji zanieczyszczeń, dlatego każda zmiana ich struktury lub otoczenia bezpośrednio wpływa na wydajność katalizatora [266].

Figura 54C przedstawia wyraźną ujemną korelację między pH_{PZC} a efektywnością degradacji MB: wzrost wartości pH_{PZC} wiąże się ze spadkiem skuteczności fotodegradacji MB. Współczynnik determinacji $R^2 = 0,90$ wskazuje na istotny wpływ zmian pH_{PZC} na właściwości fotokatalityczne badanych próbek. Zależność tę można wyjaśnić synergicznym oddziaływaniem substytucji arsenu, cech powierzchniowych katalizatora oraz reaktywności grup hydroksylowych na powierzchni. Metylenowy błękit jest barwnikiem kationowym, a jego roztwór charakteryzuje się pH 6,5. Dla skutecznej adsorpcji niezbędne jest, aby powierzchnia fotokatalizatora miała ładunek ujemny, co umożliwi elektrostatyczne przyciąganie cząsteczek MB. Gdy pH roztworu przewyższa wartość pH_{PZC} (np. pH_{PZC} około 4,0-4,2), powierzchnia pozostaje naładowana ujemnie, co sprzyja silnej adsorpcji MB i poprawia efektywność degradacji. Natomiast próbki o wyższych wartościach pH_{PZC} (około 5,5-5,7) wykazują mniejszy ładunek ujemny lub wręcz neutralny przy pH 6,5, co osłabia oddziaływania elektrostatyczne z barwnikiem, ograniczając tym samym adsorpcję i obniżając skuteczność fotodegradacji.

Figura 54D przedstawia dodatnią korelację między powierzchnią właściwą fotokatalizatorów, określoną metodą BET, a ich skutecznością w degradacji MB. Wykres pokazuje liniowy wzrost efektywności usuwania barwnika wraz ze wzrostem powierzchni z około $2 \text{ m}^2/\text{g}$ do $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Fotokatalizatory o mniejszej powierzchni ($\sim 2\text{-}3 \text{ m}^2/\text{g}$) osiągają około 30-40% degradacji MB, podczas gdy te o większej powierzchni ($\sim 8\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$) wykazują efektywność na poziomie 50-60%. Wartość współczynnika determinacji $R^2=0,80$ wskazuje na umiarkowanie silną korelację, podkreślając istotną rolę powierzchni właściwej, choć na wydajność mogą wpływać również inne czynniki.

Taka zależność wynika z faktu, że większa powierzchnia właściwa zapewnia więcej miejsc aktywnych, co zwiększa efektywność interakcji między fotokatalizatorem a cząsteczkami MB. Większa powierzchnia sprzyja także lepszej adsorpcji barwnika, co jest niezbędne dla procesu fotokatalitycznego. Ponadto, zwiększona liczba miejsc aktywnych umożliwia skuteczniejsze generowanie i oddziaływanie reaktywnych form tlenu, takich jak rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) czy aniony nadtlenkowe (O_2^-), które odpowiadają za degradację MB.

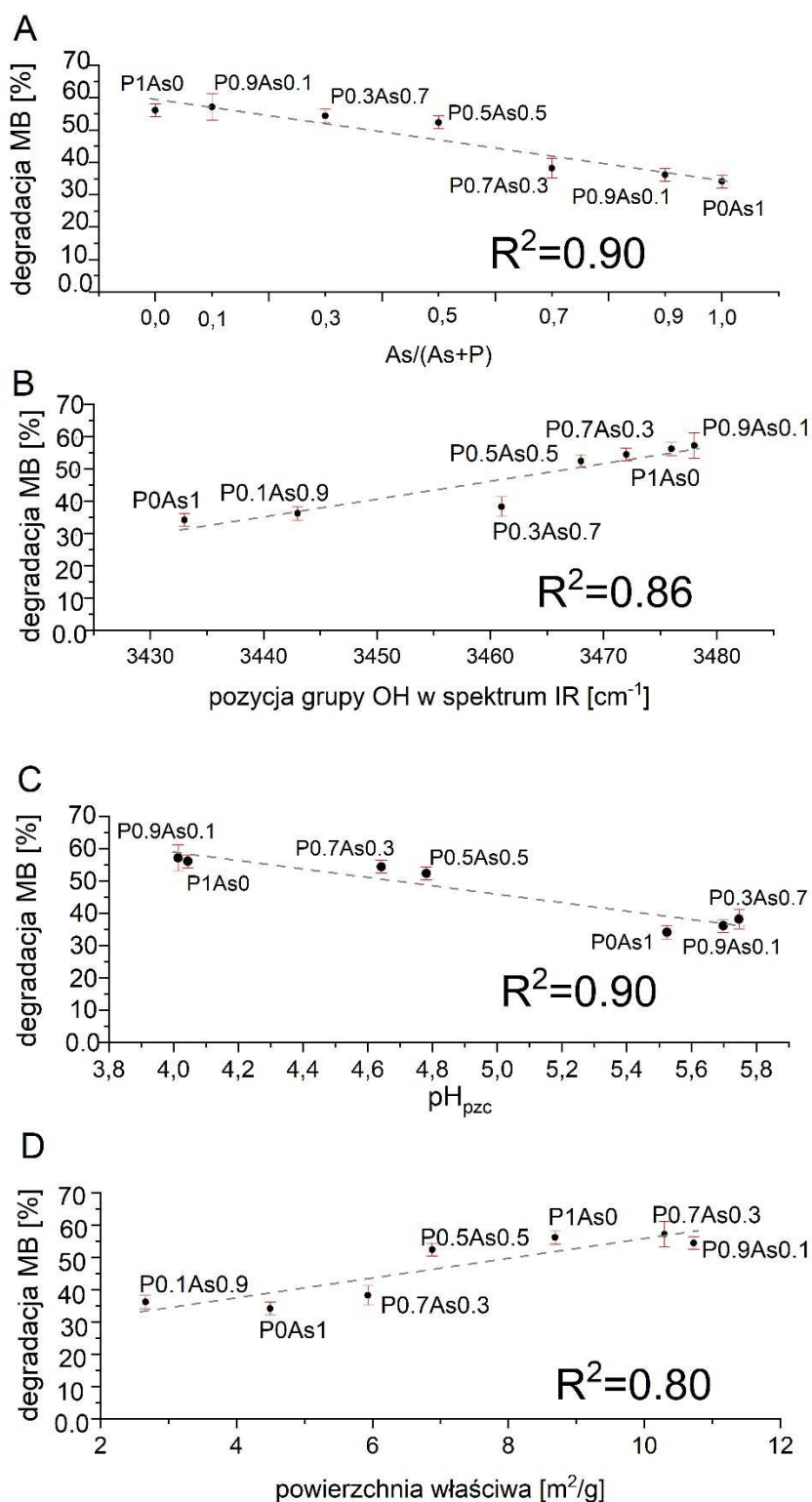


Figura 55. A) Korelacja składu chemicznego z wydajnością fotokatalityczną; B) Korelacja pozycji pasma OH wydajnością fotokatalityczną; C) Korelacja zmiany punktu zerowego ładunku z wydajnością fotokatalityczną; D) Korelacja powierzchni właściwej BET z wydajnością fotokatalityczną w szeregu roztworów stałych LIB - OLI.

Seria stałych roztworów LIB-OLI wykazała zróżnicowaną aktywność fotokatalityczną w degradacji barwnika metylenowego pod światłem widzialnym. Właściwości powierzchniowe, takie jak punkt izoelektryczny, powierzchnia właściwa oraz środowisko grup hydroksylowych, znacząco wpływają na efektywność procesu. Wyższa zawartość fosforanów sprzyja silniejszym wiązaniom O-H oraz większej reaktywności grup hydroksylowych, co przekłada się na lepszą degradację MB. Z kolei wzrost udziału arsenianów powoduje obniżenie aktywności fotokatalitycznej, co jest związane ze zmianami w charakterze powierzchni i słabszą adsorpcją barwnika. Podsumowując, właściwości strukturalne i chemiczne serii LIB-OLI bezpośrednio determinują ich skuteczność jako fotokatalizatorów.

7. Wnioski końcowe

W niniejszej rozprawie omówiono syntezę i charakterystykę fizykochemiczną dwóch szeregów izomorficznych roztworów stałych minerałów miedzi: $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ (CMFSTS) oraz $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH} - \text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ (LIB-OLI). Głównym celem badań było zbadanie ich potencjału jako nowej klasy fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym oraz przetestowanie hipotezy, że pośrednie składy roztworów stałych wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną niż człony końcowe. Cele badawcze zostały osiągnięte, a hipotezy poddano weryfikacji eksperymentalnej.

Wyniki jednoznacznie wykazały, że w przypadku szeregu CMFSTS hipoteza nie została potwierdzona – najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazały człony końcowe szeregu. Ich przewaga wynikała przede wszystkim z większej powierzchni właściwej BET, lepszej krystaliczności oraz mniejszej liczby defektów sieciowych, które ograniczają rekombinację nośników ładunku. Stwierdzono również istotny wpływ stosunku $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Sn})$, którego optymalna wartość mieści się w zakresie 0,81–0,89. Równowaga pomiędzy przewodnictwem a stabilnością fazy okazała się kluczowa dla maksymalizacji efektywności fotokatalitycznej.

Zaobserwowano, że wzrost współczynnika zniekształcenia $\eta = c/2a$, charakterystycznego dla struktury stannitu, negatywnie wpływa na aktywność fotokatalityczną. Ponadto, ujemny potencjał zeta powierzchni członów końcowych sprzyjał adsorpcji kationowego barwnika, co w połączeniu z rozwiniętą powierzchnią właściwą ułatwiało proces degradacji błękitu metylenowego. Wszystkie badane próbki z szeregu CMFSTS przewyższyły pod względem aktywności klasyczny fotokatalizator TiO_2 , co dowodzi ich dużego potencjału aplikacyjnego w procesach oczyszczania wód i środowiskowej fotokatalizy.

W przypadku szeregu LIB-OLI wykazano, że roztwory stałe $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH} - \text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ również wykazują aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym. Najwyższą wydajność degradacji błękitu metylenowego, wynoszącą około 57%, uzyskano dla kompozycji bogatych w fosforany, szczególnie dla próbek P1As0 i P0.9As0.1. Materiały te przewyższyły komercyjny TiO_2 w identycznych warunkach naświetlania pełnym zakresem światła widzialnego, bez konieczności modyfikacji powierzchniowej ani domieszkowania. Wzrost skuteczności fotokatalitycznej korelował ze zwiększoną powierzchnią właściwą BET, obecnością bardziej reaktywnych grup hydroksylowych potwierdzonych metodami FTIR oraz wartością pH_{PZC} co sprzyjało

efektywnej adsorpcji barwników i formowaniu reaktywnych form tlenu. Z kolei podstawienia arsenianowe negatywnie wpływały na aktywność, obniżając reaktywność powierzchniową oraz wydajność separacji nośników ładunku, co wskazuje, że arsenianowe człony szeregu nie powinny być rozważane do zastosowań w fotokatalizie.

Uzyskane wyniki stanowią przykład badań nad relacjami między strukturą a właściwościami w fotokatalizatorach opartych na związkach miedzi. Wskazują one, że kluczową rolę w kształtowaniu aktywności odgrywa nie tylko skład chemiczny, ale również parametry powierzchniowe i morfologiczne, które wpływają na procesy adsorpcji, separacji i migracji nośników ładunku. Mimo że zaobserwowano wyraźne korelacje między strukturą, właściwościami powierzchniowymi i aktywnością, wymagają one dalszej weryfikacji mechanistycznej.

Jednocześnie trzeba w tym miejscu podkreślić się potrzebę rozszerzenia badań o charakterystykę elektryczną materiałów, w tym określenie szerokości pasma wzbronionego (bandgap), badania cyklowoltamperometryczne (CV) oraz pomiary przewodnictwa elektrycznego. Takie dane umożliwią nie tylko głębsze zrozumienie mechanizmów generacji, transportu i separacji nośników ładunku, ale także pozwolą na optymalizację parametrów fotokatalitycznych z myślą o praktycznych zastosowaniach, zarówno w systemach środowiskowych, jak i w urządzeniach fotoelektrochemicznych.

Podsumowując, przeprowadzone badania wykazują, że roztwory stałe CMFTS oraz LIB-OLI reprezentują nową klasę materiałów fotokatalitycznych, które mogą być użyteczne w procesach środowiskowych, zwłaszcza w degradacji zanieczyszczeń organicznych pod wpływem promieniowania słonecznego. Ich zaletą jest możliwość dostosowywania właściwości poprzez kontrolę składu chemicznego i warunków syntezy. Wyniki te otwierają nowe perspektywy dla badań nad praktycznym zastosowaniem tych materiałów, obejmujące ocenę stabilności w rzeczywistych warunkach, długoterminowe testy w przepływowych reaktorach fotokatalitycznych, rozszerzenie zakresu degradowanych zanieczyszczeń o związki farmaceutyczne i pestycydy oraz badania fotoelektrochemiczne wspierane obliczeniami teoretycznymi, takimi jak DFT, w celu wskazania dalszych ścieżek optymalizacji.

Uzyskane rezultaty nie tylko wzbogacają wiedzę o strukturze i właściwościach roztworów stałych minerałów miedzi, ale także stanowią istotny wkład w rozwój nowoczesnych technologii środowiskowych i energetycznych. Oferują one obiecującą alternatywę dla klasycznych fotokatalizatorów w ochronie środowiska oraz zrównoważonym wykorzystaniu energii słonecznej.

8. Spis figur

Figura 1. Metody oczyszczania ścieków z przemysłu tekstylnego w celu degradacji barwników.	10
Figura 2. Schemat mechanizmu wzbudzenia fotokatalizatora pod wpływem promieniowania.	22
Figura 3. Fotokatalizatory pierwszej generacji.	28
Figura 4. Fotokatalizatory drugiej generacji.	31
Figura 5. Fotokatalizatory trzeciej generacji.	34
Figura 6. Podział związków chalcogenkowych.	38
Figura 7. Schematyczne przedstawienie struktur czwartorzędowych $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pochodzących z faz blendy cynkowej i wurcytu binarnego ZnS (struktura kesterytowa, struktura stanninowa, struktura wurcytowo - kesterytowa i wurcytowo - stanninowa) wg. Chang et al. 2017 [170] i Bosson et al. 2017 [168].	43
Figura 8. Struktura libetenitu i oliwenitu.	48
Figura 9. Schemat syntezy szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	58
Figura 10. Schemat syntezy $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	59
Figura 11. Schemat stanowiska do eksperymentu fotokatalizy.	61
Figura 12. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe nanocząstek $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) syntetyzowanych przy różnych stosunkach EG:H ₂ O. W niektórych próbkach wykryto zanieczyszczenia jako artefakty niepełnej reakcji. Optymalny stosunek EG:H ₂ O wynosi 7:1.	68
Figura 13. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe nanocząstek $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) syntezowanych przy różnych stosunkach EG:H ₂ O. Wraz ze wzrostem zawartości wody, piki charakterystyczne dla struktury heksagonalnej stają się wyraźniejsze. ...	70
Figura 14. Wpływ różnych stosunków EG:H ₂ O na morfologię $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) syntezowanego hydrotermalnie przez 1 tydzień w temperaturze 195°C. Wraz ze wzrostem zawartości wody w początkowej partii pojawiają się dwie generacje krystalitów. Optymalny stosunek EG:H ₂ O wynosi 7:1.	71
Figura 15. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe syntetycznego $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) uzyskane w różnych czasach syntezy (synteza hydrotermalna w 195°C, EG:H ₂ O = 7:1). Wszystkie eksperymenty doprowadziły do uzyskania tetragonalnego stannitu identycznego z wzorcem ICDS 98-062-7358. Optymalny czas reakcji wynosi jeden tydzień.	74
Figura 16. Obrazy SEM uzyskane dla $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) powstałego w różnych czasach syntezy. Wszystkie produkty składały się z kulistych cząstek o stosunkowo jednorodnej średniej wielkości.	75
Figura 17. Statystyczne diagramy rozkładu wielkości cząstek $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) powstałych w wyniku różnych czasów syntezy. Wydłużony czas syntezy generuje większe mikrocząstki, a optymalny czas reakcji wynosi jeden tydzień.	76
Figura 18. Dyfraktogramy rentgenowskie proszkowe syntetycznego $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) uzyskanego w wyniku syntezy w różnym czasie (synteza hydrotermalna w temperaturze 195°C, EG:H ₂ O = 7:1). MnCO_3 (rodochrozyt) wykryto w produktach syntezy trwających jeden i trzy dni oraz w produkcie syntezy w obniżonej temperaturze (160°C przez dwa tygodnie).	77

Figura 19. Obrazy SEM dla $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) uzyskane w różnych okresach syntezy. Wielkość cząstek zależy od czasu syntezy, a optymalny czas reakcji wynosi jeden tydzień.....	78
Figura 20. Widmo SEM/EDS przedstawiające skład pierwiastkowy rzadkich domieszek rodochryzytu (MnCO_3) znalezionych w produktach syntez CMTS trwających 1 dzień, 3 dni i 2 tygodnie.	79
Figura 21. Dyfraktogram rentgenowski produktu syntezy $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ z użyciem Na_2S (CMTS_ Na_2S) jako prekursora siarki wraz z dopasowaniem metodą Rietvelda krzywej modelowej reprezentującej tetragonalną formę $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ z niewielką domieszką $\text{MnSn}(\text{OH})_6$	81
Figura 22. Dyfraktogram rentgenowski produktu syntezy $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ z użyciem tiomocznika (CMTS_ Tu) jako prekursora siarki wraz z dopasowaniem metodą Rietvelda krzywej modelowej reprezentującej mieszaninę 62% wag. formy tetragonalnej i 38% wag formy heksagonalnej.	82
Figura 23. A – agregat mikrosfer CMTS_ Tu (obraz SEM/BSE). B – koncentryczna nanostruktura wewnętrzna pojedynczej mikrosfery widoczna na wypolerowanym przekroju (obraz SEM/BSE).....	83
Figura 24. Obrazy SEM próbki CMTS_ Na_2S przedstawiające powierzchnie agregatów cząstek w proszku.	84
Figura 25. Obraz TEM koncentrycznej struktury pojedynczej mikrosfery CMTS_ Tu . A - Obraz dyfrakcyjny TEM/SAED uzyskany w jądrze sferycznej mikrosfery porównany z symulowanym wzorcem wskazuje na strukturę heksagonalną. B – linie dyfrakcyjne Kikuchi’ego uzyskane w wyniku dyfrakcji elektronów (EBSD) w warstwie zewnętrznej mikrocząstki porównane z wzorcami symulowanymi wskazują na strukturę tetragonalną.....	86
Figura 26. Widma Ramana CMTS_ Tu (A) i CMTS_ Na_2S (B). Główne pasmo drgań od występuje przy $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$	88
Figura 27. Dyfraktogramy serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ oraz linie wzorcowe dla członów końcowych szeregu.....	91
Figura 28. Systematyczne przesunięcie i poszerzenie pików (112) XRD w szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ wraz ze wzrostem zawartości Fe.	92
Figura 29. Zmienność parametrów sieciowych a, c i objętości komórki elementarnej V dla szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	93
Figura 30. Obrazy SEM dla $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	95
Figura 31. Widma EDS szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	96
Figura 32. Zależność powierzchni właściwej BET od podstawienia Fe-Mn.	98
Figura 33. Widma Ramana dla roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ po dekonwolucji w zakresie $200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$	100
Figura 34. Wyniki pomiarów potencjału zeta dla roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ w zakresie pH 3-13. Niebieską linią zaznaczono pH błękitu metylenowego (MB).	102
Figura 35. Kinetyka degradacji MB w obecności faz syntetycznych z szeregu roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ oraz próbki porównawczej TiO_2 jako fotokatalizatorów.	103
Figura 36. Wydajność fotokatalityczna po 1,5, 3 i 6 godzinach. Słupki błędów przedstawiają wielkości odchylenia standardowego wartości średnich z powtarzanych eksperymentów.	104
Figura 37. A) Korelacja zawartości Fe z wydajnością fotokatalityczną; B) korelacja parametru zniekształcenia strukturalnego $\eta = c/2a$ z wydajnością fotokatalityczną; C) korelacja powierzchni właściwej BET z wydajnością fotokatalityczną; D) Korelacja stosunku	

Cu/(Fe+Mn+Sn) z wydajnością fotokatalityczną w szeregu roztworów stałych $Cu_2(Fe_{1-x}Mn_x)SnS_4$.	109
Figura 38. Obrazy SEM dla próbek libetenitu (A) i oliwenitu (B) przygotowanych w temperaturze 70°C i przy różnym pH.	114
Figura 39. Dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich członków serii roztworów stałych LIB-OLI, zsyntetyzowanych w temperaturze 70°C przez 24 godziny przy pH 3. Przerywana linia referencyjna umożliwia wizualną ocenę przesunięć pozycji linii dyfrakcyjnych.	115
Figura 40. Zmienność parametrów i objętości komórki elementarnej w funkcji składu chemicznego. Porównanie obliczeń dla układów rombów i jednoskośnych wskazuje na zmianę symetrii w okolicach środka szeregu.	116
Figura 41. Porównanie morfologii kryształów dla syntetycznych serii roztworów stałych LIB - OLI (obrazy SEM).	117
Figura 42. Korelacja wielkości powierzchni właściwej BET z podstawieniem As-P.	119
Figura 43. Potencjał zeta (wykresy 1-7) i pH_{PZC} (8) wyznaczono dla serii roztworów stałych LIB - OLI. pH_{MB} równe 6,5 oznaczono zieloną pionową linią.	120
Figura 44. Korelacja między powierzchnią właściwą BET a punktem zerowego ładunku (pH_{PZC}) dla serii roztworów stałych LIB-OLI.	122
Figura 45. Widma absorpcyjne w podczerwieni serii roztworów stałych LIB-OLI w zakresie od 400 do 3700 cm^{-1} .	125
Figura 46. Systematyczne zmiany położenia pasm w widmach FTIR serii LIB-OLI w zależności od zawartości P.	126
Figura 47. Dekonwolucja drgań rozciągających OH w widmach FTIR serii roztworów stałych LIB-OLI.	128
Figura 48. Systematyczne zmiany położenia pasma OH w widmach FTIR serii LIB-OLI w zależności od zawartości P.	129
Figura 49. Położenie pasm w widmach Ramana serii roztworów stałych LIB-OLI.	131
Figura 50. Systematyczne liniowe zmiany pozycji wybranych pasm Ramana dla arsenianu i fosforanu w zależności od składu chemicznego serii roztworów stałych LIB-OLI.	132
Figura 51. Dekonwolucja drgań OH w widmach Ramana szeregu roztworów stałych LIB-OLI.	134
Figura 52. Zmiany położenia drgań OH w widmach Ramana szeregu roztworów stałych LIB-OLI.	135
Figura 53. Kinetyka degradacji MB w obecności faz syntetycznych z szeregu roztworów stałych LIB - OLI oraz referencyjnego TiO_2 jako fotokatalizatorów.	136
Figura 54. Wydajność fotokatalityczna po 1,5, 3 i 6 godzinach. Słupki błędów przedstawiają wielkości odchylenia standardowego wartości średnich z powtarzanych eksperymentów.	137
Figura 55. A) Korelacja pozycji pasma OH wydajnością fotokatalityczną; B) korelacja powierzchni właściwej BET z wydajnością fotokatalityczną; C) korelacja zmiany punktu izoelektrycznego z wydajnością fotokatalityczną; D) Korelacja składu chemicznego z wydajnością fotokatalityczną w szeregu roztworów stałych LIB - OLI.	142

9. Spis tabel

Tabela 1. Parametry komórki elementarnej (a , c), objętość komórki elementarnej (V) oraz parametr deformacji (η) dla serii roztworów stałych $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	94
Tabela 2. Skład chemiczny (% wag.) szeregu $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ określony metodą analizy SEM/EDS.	98
Tabela 3. Wyniki testu ANOVA dla $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	105
Tabela 4. Skład syntetycznych przedstawicieli serii roztworów stałych LIB – OLI.	118
Tabela 5 Wyniki testu ANOVA dla LIB – OLI.	138

10. Literatura

- [1] E. C. Emenike, K. O. Iwuozor, and S. U. Anidiobi, “Heavy Metal Pollution in Aquaculture: Sources, Impacts and Mitigation Techniques,” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 200, no. 10, pp. 4476–4492, 2022, doi: 10.1007/s12011-021-03037-x.
- [2] M. W. Kim, H. K. Kim, H. Lee, K. Kim, and Y. C. Hong, “Decolorization of industrial dye wastewater using an underwater non-thermal plasma system,” *J. Water Process Eng.*, vol. 67, p. 106149, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106149>.
- [3] L. A. Ogunfowora, K. O. Iwuozor, J. O. Ighalo, and C. A. Igwegbe, “Trends in the treatment of aquaculture effluents using nanotechnology,” *Clean. Mater.*, vol. 2, p. 100024, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100024>.
- [4] S. R. Krishnan *et al.*, “Smart Water Resource Management Using Artificial Intelligence—A Review,” *Sustain.*, vol. 14, no. 20, pp. 1–28, 2022, doi: 10.3390/su142013384.
- [5] A. Pundir *et al.*, “Innovations in textile wastewater management: a review of zero liquid discharge technology,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 31, no. 9, pp. 12597–12616, 2024, doi: 10.1007/s11356-024-31827-y.
- [6] S. Sudarshan *et al.*, “Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 134, no. 2, p. 1x064, Feb. 2023, doi: 10.1093/jambio/lxac064.
- [7] R. Maas and S. Chaudhari, “Adsorption and biological decolourization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors,” *Process Biochem.*, vol. 40, no. 2, pp. 699–705, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.038>.
- [8] V. K. Gupta and Suhas, “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- [9] H. K. and C.-W. Kang, “Toxicity of Metal Oxides , Dyes , and Dissolved Organic Matter in,” *Mdpi*, vol. 12, no. 2, p. 111, 2024.
- [10] A. P. Chowdhury, K. S. Anantharaju, K. Keshavamurthy, and S. L. Rokhum, “Recent Advances in Efficient Photocatalytic Degradation Approaches for Azo Dyes,” *J. Chem.*, vol. 2023, no. 1, p. 9780955, Jan. 2023, doi: <https://doi.org/10.1155/2023/9780955>.
- [11] J. C. González-Crisostomo, R. López-Juárez, R. I. Yocupicio-Gaxiola, E. Villanueva, E. Zavala-Flores, and V. Petranovskii, “Chabazite Synthesis and Its Exchange with Ti, Zn, Cu, Ag and Au for Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 3, 2022, doi: 10.3390/ijms23031730.
- [12] T. Islam, M. R. Repon, T. Islam, Z. Sarwar, and M. M. Rahman, “Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 4, pp. 9207–9242, 2023, doi: 10.1007/s11356-022-24398-3.
- [13] D. C. S. Kumar, “Hazardous Slums: A Case Study on Visakhapatnam city,” *IOSR J. Humanit. Soc. Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 46–52, 2012, doi: 10.9790/0837-0634652.
- [14] I. Dobrosz-Gómez, L. M. Salazar-Sogamoso, J. C. Castaño-Sánchez, D. O. Salazar-López, and M. Á. Gómez-García, “Environmental and Economic Evaluation of the Sequential Combination of Coagulation–Flocculation with Different Electro-Fenton-Based Configurations for the Treatment of Raw Textile Wastewater,” *Water (Switzerland)*, vol.

16, no. 15, 2024, doi: 10.3390/w16152154.

- [15] C.-Z. Liang, S.-P. Sun, F.-Y. Li, Y.-K. Ong, and T.-S. Chung, "Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration," *J. Memb. Sci.*, vol. 469, pp. 306–315, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.057>.
- [16] K. L. Yeap, T. T. Teng, B. T. Poh, N. Morad, and K. E. Lee, "Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic–organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal," *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 305–314, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.004>.
- [17] A. J. Jadhav and V. C. Srivastava, "Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 450–459, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.021>.
- [18] G. O. Ogbah, A. O. Ogunlela, C. O. Akinbile, and R. T. Iwar, "Adsorption of organic micropollutants in water: A review of advances in modelling, mechanisms, adsorbents, and their characteristics," *Environ. Eng. Res.*, vol. 30, no. 2, pp. 0–1, 2025, doi: [10.4491/eer.2023.733](https://doi.org/10.4491/eer.2023.733).
- [19] D. P. N. Nahda *et al.*, "Synthesis of mesoporous carbon from banana peels with silica gel 60 as the hard templates," *RSC Adv.*, vol. 15, no. 6, pp. 4536–4545, 2025, doi: [10.1039/D4RA08322A](https://doi.org/10.1039/D4RA08322A).
- [20] N. Gupta, A. K. Kushwaha, and M. C. Chattopadhyaya, "Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, doi: [10.1016/j.arabjc.2011.07.021](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.07.021).
- [21] H. Ahmad *et al.*, "Preparation of Polyvinylidene Fluoride Nano-Filtration Membranes Modified with Functionalized Graphene Oxide for Textile Dye Removal," *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 2, 2022, doi: [10.3390/membranes12020224](https://doi.org/10.3390/membranes12020224).
- [22] G. Natesan and K. Rajappan, "GO–CuO nanocomposites assimilated into CA–PES polymer membrane in adsorptive removal of organic dyes from wastewater," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 15, pp. 42658–42678, 2023, doi: [10.1007/s11356-022-21821-7](https://doi.org/10.1007/s11356-022-21821-7).
- [23] I. Koyuncu and K. Güney, "Membrane-Based Treatment of Textile Industry Wastewaters," in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 2013, pp. 1–12. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118522318.emst127>.
- [24] M. Yadav, N. Singh, Annu, S. A. Khan, C. J. Raorane, and D. K. Shin, "Recent Advances in Utilizing Lignocellulosic Biomass Materials as Adsorbents for Textile Dye Removal: A Comprehensive Review," *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 17, 2024, doi: [10.3390/polym16172417](https://doi.org/10.3390/polym16172417).
- [25] D. R. Sofia, E. S. Hanam, S. Sunardi, D. Sumiarsa, and I. M. Joni, "Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes of Red Reactive Dyes by Ultrafine Bubbles Method," *Water (Switzerland)*, vol. 16, no. 12, 2024, doi: [10.3390/w16121678](https://doi.org/10.3390/w16121678).
- [26] P. Zawadzki, "Visible Light–Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: a Review," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 233, no. 9, p. 374, 2022, doi: [10.1007/s11270-022-05831-2](https://doi.org/10.1007/s11270-022-05831-2).
- [27] A. V Mohod *et al.*, "Degradation of Rhodamine dyes by Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Focus on cavitation and photocatalysis - A critical review," *Water Resour. Ind.*, vol. 30, p. 100220, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100220>.

- [28] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, "A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches," *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [29] Y. Wu *et al.*, "Nanobubble Technology Enhanced Ozonation Process for Ammonia Removal," *Water (Switzerland)*, vol. 14, no. 12, pp. 1–9, 2022, doi: 10.3390/w14121865.
- [30] S. Lim, J. L. Shi, U. von Gunten, and D. L. McCurry, "Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review," *Water Res.*, vol. 213, p. 118053, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>.
- [31] A. Asghar, A. A. Abdul Raman, and W. M. A. Wan Daud, "Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review," *J. Clean. Prod.*, vol. 87, pp. 826–838, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>.
- [32] A. Panhwar, A. Sattar Jatoti, S. Ali Mazari, A. Kandhro, U. Rashid, and S. Qaisar, "Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: A review," *Waste Manag. Bull.*, vol. 1, no. 4, pp. 158–163, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.09.002>.
- [33] K. Ahlawat, R. Jangra, and R. Prakash, "Environmentally Friendly UV-C Excimer Light Source with Advanced Oxidation Process for Rapid Mineralization of Azo Dye in Wastewater," *ACS Omega*, vol. 9, no. 13, pp. 15615–15632, Apr. 2024, doi: 10.1021/acsomega.4c00516.
- [34] S. Mohammadhosseini *et al.*, "UV and Visible Light Induced Photodegradation of Reactive Red 198 Dye and Textile Factory Wastewater on Fe₂O₃/Bentonite/TiO₂ Nanocomposite," *Minerals*, vol. 12, no. 11, 2022, doi: 10.3390/min12111417.
- [35] M. V Bagal and P. R. Gogate, "Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 1, pp. 1–14, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.009>.
- [36] S. Y. Kim, I. Y. Kim, S.-H. Park, M. Hwangbo, and S. Hwangbo, "Novel ultrasonic technology for advanced oxidation processes of water treatment," *RSC Adv.*, vol. 14, no. 17, pp. 11939–11948, 2024, doi: 10.1039/D4RA01665C.
- [37] G. A. Kallawar and B. A. Bhanvase, "A review on existing and emerging approaches for textile wastewater treatments: challenges and future perspectives," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 1748–1789, 2024, doi: 10.1007/s11356-023-31175-3.
- [38] M. B. Ceretta, D. Nercessian, and E. A. Wolski, "Current Trends on Role of Biological Treatment in Integrated Treatment Technologies of Textile Wastewater," *Front. Microbiol.*, vol. Volume 12, 2021, [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/journals/microbiology/articles/10.3389/fmicb.2021.651025>
- [39] M. El-Khateeb *et al.*, "Sustainable municipal wastewater treatment using an innovative integrated compact unit: microbial communities, parasite removal, and techno-economic analysis," *Ann. Microbiol.*, vol. 73, no. 1, p. 35, 2023, doi: 10.1186/s13213-023-01739-2.
- [40] W. Wang *et al.*, "Engineering micro oxygen factories to slow tumour progression via hyperoxic microenvironments," *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, p. 4495, 2022, doi: 10.1038/s41467-022-32066-w.
- [41] A. H. Kim and C. S. Criddle, "Anaerobic Wastewater Treatment and Potable Reuse: Energy and Life Cycle Considerations," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 45, pp. 17225–17236, Nov. 2023, doi: 10.1021/acs.est.3c04517.

- [42] I. P. Wimalaweera *et al.*, “Enhancing Rubber Industry Wastewater Treatment through an Integrated AnMBR and A/O MBR System: Performance, Membrane Fouling Analysis, and Microbial Community Evolution,” *Membranes (Basel)*, vol. 14, no. 6, 2024, doi: 10.3390/membranes14060130.
- [43] M. Gad *et al.*, “Microeukaryotic communities diversity with a special emphasis on protozoa taxa in an integrated wastewater treatment system,” *Environ. Sci. Eur.*, vol. 36, no. 1, p. 81, 2024, doi: 10.1186/s12302-024-00907-8.
- [44] H. Huang, R. Ma, and H. Ren, “Scientific and technological innovations of wastewater treatment in China,” *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 6, p. 72, 2024, doi: 10.1007/s11783-024-1832-3.
- [45] L. Rongrong, L. Xujie, T. Qing, Y. Bo, and C. Jihua, “The performance evaluation of hybrid anaerobic baffled reactor for treatment of PVA-containing desizing wastewater,” *Desalination*, vol. 271, no. 1, pp. 287–294, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.044>.
- [46] S. P. Arimbrathodi, M. A. Javed, M. A. Hamouda, A. Aly Hassan, and M. E. Ahmed, “BioH₂ Production Using Microalgae: Highlights on Recent Advancements from a Bibliometric Analysis,” *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 1, pp. 1–22, 2023, doi: 10.3390/w15010185.
- [47] T. A. Aragaw, “A review of dye biodegradation in textile wastewater, challenges due to wastewater characteristics, and the potential of alkaliphiles,” *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 16, p. 100493, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100493>.
- [48] M. Solís, A. Solís, H. I. Pérez, N. Manjarrez, and M. Flores, “Microbial decolouration of azo dyes: A review,” *Process Biochem.*, vol. 47, no. 12, pp. 1723–1748, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014>.
- [49] R. Kumar, K. Patel, and S. K. Singh, “Biological wastewater treatment: a comprehensive sustainability analysis using life cycle assessment,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 196, no. 5, p. 416, 2024, doi: 10.1007/s10661-024-12578-2.
- [50] D. Ceconet, A. Callegari, and A. G. Capodaglio, “UASB Performance and Perspectives in Urban Wastewater Treatment at Sub-Mesophilic Operating Temperature,” *Water (Switzerland)*, vol. 14, no. 1, 2022, doi: 10.3390/w14010115.
- [51] H. Hayat, Q. Mahmood, A. Pervez, Z. A. Bhatti, and S. A. Baig, “Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 154, pp. 149–153, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.025>.
- [52] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, and M. A. Hashib, “Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments,” *Desalination*, vol. 261, no. 1, pp. 3–18, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>.
- [53] C. Sivaraman, S. Vijayalakshmi, E. Leonard, S. Sagadevan, and R. Jambulingam, “Current Developments in the Effective Removal of Environmental Pollutants through Photocatalytic Degradation Using Nanomaterials,” *Catalysts*, vol. 12, no. 5, 2022, doi: 10.3390/catal12050544.
- [54] M. Ikram *et al.*, “Solar-Triggered Engineered 2D-Materials for Environmental Remediation: Status and Future Insights,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 11, p. 2202172, Apr. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202202172>.

- [55] Y. Xin, Y. Wang, Z. Jiang, B. Deng, and Z.-J. Jiang, "Advances in the Removal of Organic Pollutants from Water by Photocatalytic Activation of Persulfate: Photocatalyst Modification Strategy and Reaction Mechanism," *ChemSusChem*, vol. 17, no. 20, p. e202400254, Oct. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.202400254>.
- [56] E. Ra, "Research & Reviews : Journal of Material Sciences Advances in Photo-catalytic Materials for Environmental Applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 26–50, 2016.
- [57] H. Zhang, H. Liu, W. Zhang, L. Wang, and W. Qiu, "Photocatalytic degradation and upcycling of nitrate-rich textile wastewater to ammonia over a tandem reactor," *Sci. Rep.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–12, 2025, doi: [10.1038/s41598-025-99384-z](https://doi.org/10.1038/s41598-025-99384-z).
- [58] Z. Xu *et al.*, "Enhanced Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye Using Silver–Manganese Oxide Nanoparticles," *Molecules*, vol. 28, no. 17, 2023, doi: [10.3390/molecules28176241](https://doi.org/10.3390/molecules28176241).
- [59] M. A. Al-Nuaim, A. A. Alwasiti, and Z. Y. Shnain, "The photocatalytic process in the treatment of polluted water," *Chem. Pap.*, vol. 77, no. 2, pp. 677–701, 2023, doi: [10.1007/s11696-022-02468-7](https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7).
- [60] A. K. Ray, "Photocatalytic Reactor Configurations for Water Purification: Experimentation and Modeling," in *Advances in Chemical Engineering*, vol. 36, H. I. de Lasa and B. B. T.-A. in C. E. Serrano Rosales, Eds., Academic Press, 2009, pp. 145–184. doi: [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(09\)00405-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00405-0).
- [61] Y. Li, Y. Ma, K. Li, S. Chen, and D. Yue, "Photocatalytic Reactor as a Bridge to Link the Commercialization of Photocatalyst in Water and Air Purification," *Catalysts*, vol. 12, no. 7, 2022, doi: [10.3390/catal12070724](https://doi.org/10.3390/catal12070724).
- [62] E. Balestrin, S. M. A. G. U. de Souza, J. A. B. Valle, and A. da Silva, "Intrinsic kinetic model with variable light intensity of the emerging pollutants degradation in a photocatalytic differential reactor with immobilized TiO₂: Experiments and CFD," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 102, no. 6, pp. 2277–2293, Jun. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.25197>.
- [63] B. M. Quy *et al.*, "Photocatalytic degradation performance of a chitosan/ZnO–Fe₃O₄ nanocomposite over cationic and anionic dyes under visible-light irradiation," *RSC Adv.*, vol. 15, no. 3, pp. 1590–1603, 2025, doi: [10.1039/D4RA08262A](https://doi.org/10.1039/D4RA08262A).
- [64] Q. Yang, X. Wang, J. Shi, J. Wei, and Y. He, "Constructed a novel of ZnIn₂S₄/S-C₃N₄ heterogeneous catalyst for efficient photodegradation of tetracycline," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 51, pp. 111152–111164, 2023, doi: [10.1007/s11356-023-30052-3](https://doi.org/10.1007/s11356-023-30052-3).
- [65] R. Kumar *et al.*, "Photocatalysis and adsorption coupling in S-scheme K and P doped g-C₃N₄/GO/MgFe₂O₄ photocatalyst for enhanced degradation of Congo red dye," *Nano Express*, vol. 6, no. 1, 2025, doi: [10.1088/2632-959X/ad93eb](https://doi.org/10.1088/2632-959X/ad93eb).
- [66] A. Elhalil *et al.*, "Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO–Al₂O₃ heterostructure," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 10, pp. 63–72, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.02.002>.
- [67] A. A. Assadi, "Efficient Photocatalytic Luminous Textile for Simulated Real Water Purification: Advancing Economical and Compact Reactors," *Materials (Basel)*, vol. 17, no. 2, 2024, doi: [10.3390/ma17020296](https://doi.org/10.3390/ma17020296).
- [68] J. Zhang *et al.*, "Photocatalysis coupling with membrane technology for sustainable and continuous purification of wastewater," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 329, p. 125225, 2024,

doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125225>.

- [69] A. D. Mani *et al.*, “Coupling of piezocatalysis and photocatalysis for efficient degradation of methylene blue by Bi_{0.9}Gd_{0.07}La_{0.03}FeO₃ nanotubes,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 11, no. 7, pp. 1069–1081, 2022, doi: [10.1007/s40145-022-0590-6](https://doi.org/10.1007/s40145-022-0590-6).
- [70] L. T. T. Nguyen *et al.*, “Boosting the catalytic activity of nanostructured ZnFe₂O₄ spinels incorporating with Cu²⁺ for photo-Fenton degradation under visible light,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 31, no. 60, pp. 67368–67381, 2024, doi: [10.1007/s11356-023-31469-6](https://doi.org/10.1007/s11356-023-31469-6).
- [71] A. Kubiak, “Impact of LED radiation intensity on gold nanoparticles photodeposition on TiO₂ with physicochemical and photocatalytic characterization,” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, p. 20563, 2024, doi: [10.1038/s41598-024-71605-x](https://doi.org/10.1038/s41598-024-71605-x).
- [72] X. Sun, E. Kaiser, Y. Zhang, L. F. M. Marcelis, and T. Li, “Quantifying the Photosynthetic Quantum Yield of Ultraviolet-A1 Radiation,” *Plant. Cell Environ.*, vol. 48, no. 1, pp. 109–121, Jan. 2025, doi: <https://doi.org/10.1111/pce.15145>.
- [73] X. Li *et al.*, “Boosting the Photocatalytic Performance of g-C₃N₄ through MoS₂ Nanotubes with the Cavity Enhancement Effect,” *Langmuir*, vol. 40, no. 21, pp. 11160–11172, May 2024, doi: [10.1021/acs.langmuir.4c00755](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00755).
- [74] B. Kumar Kundu, N. Bashar, P. Srivastava, C. G. Elles, and Y. Sun, “Organic Two-Photon-Absorbing Photosensitizers Can Overcome Competing Light Absorption in Organic Photocatalysis,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 30, no. 69, p. e202402856, Dec. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.202402856>.
- [75] J. Zhang, X. Gao, W. Guo, Z. Wu, Y. Yin, and Z. Li, “Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/UiO-67 under visible-light for aflatoxin B1 degradation,” *RSC Adv.*, vol. 12, no. 11, pp. 6676–6682, 2022, doi: [10.1039/D1RA09441F](https://doi.org/10.1039/D1RA09441F).
- [76] L. Qi *et al.*, “Facile Preparation of Magnetically Separable Fe₃O₄/ZnO Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Rhodamine B,” *Nanomaterials*, vol. 14, no. 11, 2024, doi: [10.3390/nano14110926](https://doi.org/10.3390/nano14110926).
- [77] N. Mzimela, S. Tichapondwa, and E. Chirwa, “Visible-light-activated photocatalytic degradation of rhodamine B using WO₃ nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 12, no. 53, pp. 34652–34659, 2022, doi: [10.1039/D2RA06124D](https://doi.org/10.1039/D2RA06124D).
- [78] X. Jaramillo-Fierro, S. Gaona, J. Ramón, and E. Valarezo, “Porous Geopolymer/ZnTiO₃/TiO₂ Composite for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 12, 2023, doi: [10.3390/polym15122697](https://doi.org/10.3390/polym15122697).
- [79] K. Qamhieh, “Effect of Dielectric Constant on the Zeta Potential of Spherical Electric Double Layers,” *Molecules*, vol. 29, no. 11, 2024, doi: [10.3390/molecules29112484](https://doi.org/10.3390/molecules29112484).
- [80] X. Chen, X. Sheng, H. Zhou, Z. Liu, M. Xu, and X. Feng, “Hydrophobicity Promoted Efficient Hydroxyl Radical Generation in Visible-Light-Driven Photocatalytic Oxidation,” *Small*, vol. 20, no. 24, p. 2310128, Jun. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.202310128>.
- [81] D. Rosa, S. Lattanzio, I. Bavasso, and L. Di Palma, “Investigation of the synergistic effect of hydrogen peroxide and ultrasound on the photocatalytic treatment under visible light of dyes wastewater,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 282, p. 119290, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119290>.
- [82] A. Al Miad, S. P. Saikat, M. K. Alam, M. Sahadat Hossain, N. M. Bahadur, and S. Ahmed,

- “Metal oxide-based photocatalysts for the efficient degradation of organic pollutants for a sustainable environment: a review,” *Nanoscale Adv.*, vol. 6, no. 19, pp. 4781–4803, 2024, doi: 10.1039/D4NA00517A.
- [83] H. Wu *et al.*, “Recent advances of semiconductor photocatalysis for water pollutant treatment: mechanisms, materials and applications,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 38, pp. 25899–25924, 2023, doi: 10.1039/D3CP03391K.
- [84] Y.-Q. Yan *et al.*, “Recent Advances of CeO₂-Based Composite Materials for Photocatalytic Applications,” *ChemSusChem*, vol. 17, no. 14, p. e202301778, Jul. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.202301778>.
- [85] Y. Wang, Y. Xu, X. Cai, and J. Wu, “Adsorption and Visible Photocatalytic Synergistic Removal of a Cationic Dye with the Composite Material BiVO₄/MgAl-LDHs,” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 21, 2023, doi: 10.3390/ma16216879.
- [86] K. Mehrotra, G. S. Yablonsky, and A. K. Ray, “Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems,” *Chemosphere*, vol. 60, no. 10, pp. 1427–1436, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.074.
- [87] K. Kaiya *et al.*, “Water splitting over transition metal-doped SrTiO₃ photocatalysts with response to visible light up to 660 nm,” *Chem. Sci.*, vol. 15, no. 39, pp. 16025–16033, 2024, doi: 10.1039/D4SC03978E.
- [88] Paras *et al.*, “A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 1, pp. 1–44, 2023, doi: 10.3390/nano13010160.
- [89] S. Wang *et al.*, “Review on the Application of Semiconductor Heterostructures in Photocatalytic Hydrogen Evolution: State-of-the-Art and Outlook,” *Energy & Fuels*, vol. 37, no. 3, pp. 1633–1656, Feb. 2023, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c03429.
- [90] Y. Liu, H. Guo, M. Yu, C. Shen, and A.-W. Xu, “Structure-Dependent Surface Molecule-Modified Semiconductor Photocatalysts: Recent Progress and Future Challenges,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 50, pp. 16476–16502, Dec. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c05634.
- [91] S. Purohit, K. L. Yadav, and S. Satapathi, “Metal Halide Perovskite Heterojunction for Photocatalytic Hydrogen Generation: Progress and Future Opportunities,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, p. 2200058, May 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202200058>.
- [92] S. Irvani and R. S. Varma, “MXene-Based Photocatalysts in Degradation of Organic and Pharmaceutical Pollutants,” *Molecules*, vol. 27, no. 20, pp. 1–16, 2022, doi: 10.3390/molecules27206939.
- [93] C. Tang, H. Rao, S. Li, P. She, and J. Qin, “A Review of Metal–Organic Frameworks Derived Hollow-Structured Photocatalysts: Synthesis and Applications,” *Small*, vol. 20, no. 48, p. 2405533, Nov. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.202405533>.
- [94] L. Yang, D. Fan, Z. Li, Y. Cheng, X. Yang, and T. Zhang, “A Review on the Bioinspired Photocatalysts and Photocatalytic Systems,” *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 6, no. 5, p. 2100477, May 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/adsu.202100477>.
- [95] M. Qasim, M. A. Ghanem, X. Cao, and X. Li, “Modification of α -Fe₂O₃ Nanoparticles with Carbon Layer for Robust Photo-Fenton Catalytic Degradation of Methyl Orange,” *Catalysts*, vol. 14, no. 6, 2024, doi: 10.3390/catal14060393.

- [96] L. Dufner, L. Aresté-Saló, M. Graells, M. Pérez-Moya, F. Kern, and W. Rheinheimer, "Photocatalytic degradation of paracetamol on immobilized TiO₂ in a low-tech reactor by solar light for water treatment," *Open Ceram.*, vol. 18, p. 100599, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100599>.
- [97] A. Lopes *et al.*, "TiO₂/Arabic Gum for Degradation of Pollutants in Water," *Sustain.*, vol. 15, no. 22, 2023, doi: 10.3390/su152215768.
- [98] S. J. Armaković, M. M. Savanović, and S. Armaković, "Titanium Dioxide as the Most Used Photocatalyst for Water Purification: An Overview," *Catalysts*, vol. 13, no. 1, 2023, doi: 10.3390/catal13010026.
- [99] M.-A. Gatou, A. Syrrakou, N. Lagopati, and E. A. Pavlatou, "Photocatalytic TiO₂-Based Nanostructures as a Promising Material for Diverse Environmental Applications: A Review," 2024. doi: 10.3390/reactions5010007.
- [100] G. Z. Kyzas, P. I. Sifaka, E. G. Pavlidou, K. J. Chrissafis, and D. N. Bikiaris, "Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures," *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 438–448, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.019>.
- [101] B. A. Fil, K. Z. Karcioğlu, R. Boncukcuoğlu, and A. E. Yılmaz, "Removal of cationic dye (basic red 18) from aqueous solution using natural Turkish clay," *Glob. Nest J.*, vol. 15, no. 4, pp. 529–541, 2013, doi: 10.30955/gnj.000944.
- [102] N. Madkhali *et al.*, "Recent update on photocatalytic degradation of pollutants in waste water using TiO₂-based heterostructured materials," *Results Eng.*, vol. 17, p. 100920, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100920>.
- [103] J. Wang *et al.*, "Sonocatalytic degradation of organic dyes and comparison of catalytic activities of CeO₂/TiO₂, SnO₂/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ composites under ultrasonic irradiation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 4, pp. 642–648, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.12.016>.
- [104] K. Vinodgopal and P. V. Kamat, "Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 841–845, Mar. 1995, doi: 10.1021/es00003a037.
- [105] H. R. Pouretdal, A. Norozi, M. H. Keshavarz, and A. Semnani, "Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2, pp. 674–681, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.128>.
- [106] Z. Zhang, H. Zhao, X. Jiang, F. Sun, Y. Wu, and D. Zhang, "Efficient adsorption and photocatalytic degradation of cationic dyes based on rod-shaped rare-earth-based MOFs," *J. Water Process Eng.*, vol. 72, p. 107598, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107598>.
- [107] F. Liu, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, and W. K. Chan, "Native Defects in ZnO: Effect on Dye Adsorption and Photocatalytic Degradation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 23, pp. 12218–12228, Jun. 2013, doi: 10.1021/jp403478q.
- [108] J. Mao *et al.*, "The electronic and optical properties of InSe/ZnO van der Waals heterojunction: First principles study," *Results Phys.*, vol. 56, p. 107259, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.107259>.
- [109] Y. Li *et al.*, "In Situ Construction of Bronze/Anatase TiO₂ Homogeneous Heterojunctions and Their Photocatalytic Performances," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 7, pp. 1–10, 2022,

doi: 10.3390/nano12071122.

- [110] A. Phuruangrat *et al.*, “Synthesis and Characterization Ag Nanoparticles Supported on Bi₂WO₆ Nanoplates for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, no. 4, pp. 1033–1040, 2020, doi: 10.1007/s10904-019-01254-5.
- [111] B.-M. Zhang *et al.*, “Tightly Connected Poly(3-Thiophene Boronic Acid)/g-C₃N₄ Heterojunctions for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production,” *ChemPhotoChem*, vol. 7, no. 10, p. e202300117, Oct. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/cptc.202300117>.
- [112] F. Hassan, S. N. Backer, I. W. Almanassra, M. Ali Atieh, M. Elbahri, and A. Shanableh, “Solar-matched S-scheme ZnO/g-C₃N₄ for visible light-driven paracetamol degradation,” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, p. 12220, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-60306-0.
- [113] Y. Fan, X. Chang, W. Wang, and H. Fan, “Graphitic Carbon Nitride for Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting: Nano-Morphological Control and Electronic Band Tailoring,” *Nanomaterials*, vol. 15, no. 1, pp. 1–24, 2025, doi: 10.3390/nano15010045.
- [114] S. Wang, D. Li, C. Sun, S. Yang, Y. Guan, and H. He, “Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 885–892, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.008>.
- [115] C. O. Márquez, V. J. García, J. R. Guaypatin, F. Fernández-Martínez, and A. C. Ríos, “Cationic and anionic dye adsorption on a natural clayey composite,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 11, 2021, doi: 10.3390/app11115127.
- [116] M. Gao *et al.*, “Polymeric Layered Films for TiO₂-Au/CuS Tandem Photothermal Catalytic H₂ Production in Harsh Seawater and Waste Plastic Media,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 15, no. 19, p. 2404198, May 2025, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202404198>.
- [117] Q. Khan *et al.*, “Advanced oxidation/reduction processes (AO/RPs) for wastewater treatment, current challenges, and future perspectives: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 1863–1889, 2024, doi: 10.1007/s11356-023-31181-5.
- [118] Z. Ren *et al.*, “Unveiling the Role of Sulfur Vacancies in Enhanced Photocatalytic Activity of Hybrids Photocatalysts,” *Nanomaterials*, vol. 14, no. 12, 2024, doi: 10.3390/nano14121009.
- [119] T. T. Salunkhe, T. R. Gurugubelli, B. Babu, and K. Yoo, “Recent Innovative Progress of Metal Oxide Quantum-Dot-Integrated g-C₃N₄ (0D-2D) Synergistic Nanocomposites for Photocatalytic Applications,” *Catalysts*, vol. 13, no. 11, 2023, doi: 10.3390/catal13111414.
- [120] Y. Subramanian, A. Dhanasekaran, L. A. Omeiza, M. R. Somalu, and A. K. Azad, “A Review on Heteroanionic-Based Materials for Photocatalysis Applications,” *Catalysts*, vol. 13, no. 1, 2023, doi: 10.3390/catal13010173.
- [121] D. Robert, V. Keller, and N. Keller, “Immobilization of a Semiconductor Photocatalyst on Solid Supports: Methods, Materials, and Applications,” in *Photocatalysis and Water Purification*, 2013, pp. 145–178. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527645404.ch6>.
- [122] F. Gao, Y. Yang, and T. Wang, “Preparation of porous TiO₂/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 418–427, 2015, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.048>.

- [123] D. Khadka *et al.*, “Evaluating the Photocatalytic Activity of Green Synthesized Iron Oxide Nanoparticles,” *Catalysts*, vol. 14, no. 11, 2024, doi: 10.3390/catal14110751.
- [124] S. Park *et al.*, “Organic and inorganic binder-coating properties for immobilization of photocatalytic ZnO nanopowders,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 36, no. 6, pp. 819–825, 2010, doi: 10.1007/s11164-010-0186-6.
- [125] M. Nasr-Esfahani and M. H. Habibi, “Silver Doped TiO₂ Nanostructure Composite Photocatalyst Film Synthesized by Sol-Gel Spin and Dip Coating Technique on Glass,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, no. 1, p. 628713, Jan. 2008, doi: <https://doi.org/10.1155/2008/628713>.
- [126] M. Wang, R. Quesada-Cabrera, S. Sathasivam, M. O. Blunt, J. Borowiec, and C. J. Carmalt, “Visible-Light-Active Iodide-Doped BiOBr Coatings for Sustainable Infrastructure,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 42, pp. 49270–49280, Oct. 2023, doi: 10.1021/acsami.3c11525.
- [127] C. He *et al.*, “Novel Effective Photocatalytic Self-Cleaning Coatings: TiO₂-Polyfluoroalkoxy Coatings Prepared by Suspension Plasma Spraying,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 24, 2023, doi: 10.3390/nano13243123.
- [128] Y. Shen, X. Yu, W. Lin, Y. Zhu, and Y. Zhang, “A facile preparation of immobilized BiOCl nanosheets/TiO₂ arrays on FTO with enhanced photocatalytic activity and reusability,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 399, pp. 67–76, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.076>.
- [129] I. Papailias *et al.*, “Enhancing the Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂-Based Coatings by the Addition of Exfoliated g-C₃N₄,” *Catalysts*, vol. 14, no. 5, pp. 1–16, 2024, doi: 10.3390/catal14050333.
- [130] L. Zhu *et al.*, “Enhancing Photocatalytic Degradation via the Synergetic Effect of Vacancies and Built-In Potential in a BiOCl/BiVO₄ p–n Heterojunction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 33, pp. 39332–39341, Aug. 2023, doi: 10.1021/acsami.3c07141.
- [131] B. Wu *et al.*, “Modulation of Z-Scheme Heterojunction Interface between Ultrathin C₃N₅ Nanosheets and Metal–Organic Framework for Boosting Photocatalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 23, pp. 26742–26751, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c04729.
- [132] S. A. Kurnosenko *et al.*, “Hydroxides as Hydrogen Evolution Photocatalysts,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, pp. 1–20, 2024.
- [133] J. W. Turnley and R. Agrawal, “Solution processed metal chalcogenide semiconductors for inorganic thin film photovoltaics,” *Chem. Commun.*, vol. 60, no. 40, pp. 5245–5269, 2024, doi: 10.1039/D4CC01057D.
- [134] C. Shen, Z. Yin, F. Collins, and N. Pinna, “Atomic Layer Deposition of Metal Oxides and Chalcogenides for High Performance Transistors,” *Adv. Sci.*, vol. 9, no. 23, p. 2104599, Aug. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202104599>.
- [135] S. Palchoudhury, K. Ramasamy, J. Han, P. Chen, and A. Gupta, “Transition metal chalcogenides for next-generation energy storage,” *Nanoscale Adv.*, vol. 5, no. 10, pp. 2724–2742, 2023, doi: 10.1039/D2NA00944G.
- [136] T.-R. Wei, P. Qiu, K. Zhao, X. Shi, and L. Chen, “Ag₂Q-Based (Q = S, Se, Te) Silver

- Chalcogenide Thermoelectric Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 1, p. 2110236, Jan. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202110236>.
- [137] B. Gul, M. Salman Khan, M. Rahaman, G. Periyasami, and H. Ahmad, “Cu-based novel transition-metals chalcogenides for advanced optoelectronic and thermoelectric devices: first-principles study,” *Phys. Scr.*, vol. 99, no. 2, p. 25954, 2024, doi: 10.1088/1402-4896/ad1c7c.
- [138] L. Luo *et al.*, “AIB3IIC3IIIQ8VI: A New Family for the Design of Infrared Nonlinear Optical Materials by Coupling Octahedra and Tetrahedra Units,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 48, pp. 21916–21925, Dec. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c08318.
- [139] L. Zhao, B. Wang, and R. Wang, “A Critical Review on New and Efficient 2D Materials for Catalysis,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 29, p. 2200771, Oct. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202200771>.
- [140] L. Li *et al.*, “High-Precision Printing of Flexible MXene Patterns for Dynamically Tunable Electromagnetic Interference Shielding Performance,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 16, no. 10, pp. 13082–13090, Mar. 2024, doi: 10.1021/acsami.3c18943.
- [141] N. H. Al-Ashwal, K. A. M. Al Soufy, M. E. Hamza, and M. A. Swillam, “Deep Learning for Optical Sensor Applications: A Review,” *Sensors*, vol. 23, no. 14, pp. 1–31, 2023, doi: 10.3390/s23146486.
- [142] L. E. Brus, “Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state,” *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, May 1984, doi: 10.1063/1.447218.
- [143] A. L. Efros and L. E. Brus, “Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development,” *ACS Nano*, vol. 15, no. 4, pp. 6192–6210, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsnano.1c01399.
- [144] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [145] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [146] Y. Zhao, Y. Yan, and J.-M. Lee, “Recent progress on transition metal diselenides from formation and modification to applications,” *Nanoscale*, vol. 14, no. 4, pp. 1075–1095, 2022, doi: 10.1039/D1NR07789A.
- [147] B. S. Y. Kim, T. D. Ngo, Y. Hassan, S. H. Chae, S.-G. Yoon, and M. S. Choi, “Advances and Applications of Oxidized van der Waals Transition Metal Dichalcogenides,” *Adv. Sci.*, vol. 11, no. 43, p. 2407175, Nov. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202407175>.
- [148] M. Chen *et al.*, “Van der Waals epitaxy of CsPbBr₃/WSe₂ heterostructure and dynamics study of exciton recombination,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 57, no. 23, p. 235103, 2024, doi: 10.1088/1361-6463/ad30ae.
- [149] B. Kirubasankar, Y. S. Won, L. A. Adofo, S. H. Choi, S. M. Kim, and K. K. Kim, “Atomic and structural modifications of two-dimensional transition metal dichalcogenides for various advanced applications,” *Chem. Sci.*, vol. 13, no. 26, pp. 7707–7738, 2022, doi: 10.1039/D2SC01398C.
- [150] A. Giri, G. Park, and U. Jeong, “Layer-Structured Anisotropic Metal Chalcogenides: Recent Advances in Synthesis, Modulation, and Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 123, no. 7, pp. 3329–3442, Apr. 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00455.

- [151] A. Dewandre, M. J. Verstraete, N. Grobert, and Z. Zanolli, "Spectroscopic properties of few-layer tin chalcogenides," *J. Phys. Mater.*, vol. 2, no. 4, p. 44005, 2019, doi: 10.1088/2515-7639/ab3513.
- [152] A. Abudulimu *et al.*, "Comprehensive Study of Carrier Recombination in High-Efficiency CdTe Solar Cells Using Transient Photovoltage," *Sol. RRL*, vol. 8, no. 10, p. 2400131, May 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.202400131>.
- [153] M. F. Rahman *et al.*, "A qualitative Design and optimization of CIGS-based Solar Cells with Sn₂S₃ Back Surface Field: A plan for achieving 21.83% efficiency," *Heliyon*, vol. 9, no. 12, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e22866.
- [154] A. R. Smith, M. Ghamari, S. Velusamy, and S. Sundaram, "Thin-Film Technologies for Sustainable Building-Integrated Photovoltaics," 2024.
- [155] M. Kopytko and A. Rogalski, "Performance Evaluation of Type-II Superlattice Devices Relative to HgCdTe Photodiodes," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 69, no. 6, pp. 2992–3002, 2022, doi: 10.1109/TED.2022.3164373.
- [156] A. Charnas *et al.*, "Review—Extremely Thin Amorphous Indium Oxide Transistors," *Adv. Mater.*, vol. 36, no. 9, p. 2304044, Mar. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202304044>.
- [157] M. Wu *et al.*, "Weak Electron–Phonon Coupling and Enhanced Thermoelectric Performance in n-type PbTe–Cu₂Se via Dynamic Phase Conversion," *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, no. 1, p. 2203325, Jan. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202203325>.
- [158] H. Cui *et al.*, "The Construction of a Microbial Synthesis System for Rare Earth Enrichment and Material Applications," *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 33, p. 2303457, Aug. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202303457>.
- [159] P. L. Meena and A. K. Surela, "Review on polyaniline-based nanocomposite heterogeneous catalysts for catalytic reduction of hazardous water pollutants," *RSC Adv.*, vol. 14, no. 37, pp. 26801–26819, 2024, doi: 10.1039/D4RA02550D.
- [160] A. Sajeev *et al.*, "Harnessing Wind Energy for Ultraefficient Green Hydrogen Production with Tin Selenide/Tin Telluride Heterostructures," *Small Sci.*, vol. 4, no. 3, p. 2300222, Mar. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/smsc.202300222>.
- [161] S. Resalati, T. Okoroafor, A. Maalouf, E. Saucedo, and M. Placidi, "Life cycle assessment of different chalcogenide thin-film solar cells," *Appl. Energy*, vol. 313, p. 118888, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118888>.
- [162] L. Yin *et al.*, "High-Performance Memristors Based on Ultrathin 2D Copper Chalcogenides," *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 9, p. 2108313, Mar. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202108313>.
- [163] C. Shen *et al.*, "Accelerated Screening of Ternary Chalcogenides for Potential Photovoltaic Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 145, no. 40, pp. 21925–21936, Oct. 2023, doi: 10.1021/jacs.3c06207.
- [164] S. Clima *et al.*, "Ovonic Threshold Switch Chalcogenides: Connecting the First-Principles Electronic Structure to Selector Device Parameters," *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 461–469, Jan. 2023, doi: 10.1021/acsaelm.2c01458.
- [165] K. Ye *et al.*, "A Processing Route to Chalcogenide Perovskites Alloys with Tunable Band Gap via Anion Exchange," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 34, no. 44, p. 2405135, Oct. 2024,

doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202405135>.

- [166] S. Engberg, J. Symonowicz, J. Schou, S. Canulescu, and K. M. Ø. Jensen, "Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Particles Obtained by the Hot-Injection Method," *ACS Omega*, vol. 5, no. 18, pp. 10501–10509, May 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00657.
- [167] B. K. Saha, N. K. Nath, and R. Thakuria, "Polymorphs with Remarkably Distinct Physical and/or Chemical Properties," *Chem. Rec.*, vol. 23, no. 1, p. e202200173, Jan. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/tcr.202200173>.
- [168] C. J. Bosson, M. T. Birch, D. P. Halliday, K. S. Knight, A. S. Gibbs, and P. D. Hatton, "Cation disorder and phase transitions in the structurally complex solar cell material Cu₂ZnSnS₄," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 32, pp. 16672–16680, 2017, doi: 10.1039/C7TA03603E.
- [169] N. M. Espinel Pérez, E. Vera López, J. A. Gómez Cuaspud, and J. B. Carda Castelló, "A review of recent advances of kesterite thin films based on magnesium, iron and nickel for photovoltaic application: insights into synthesis, characterization and optoelectronic properties," *Clean Energy*, vol. 8, no. 2, pp. 217–238, Apr. 2024, doi: 10.1093/ce/zkad093.
- [170] J. Chang and E. R. Waclawik, "Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 45, pp. 23505–23527, 2014, doi: 10.1039/C4RA02684E.
- [171] L. Mxakaza, G. Ngubeni, N. Moloto, and Z. Tetana, "Cu₂ZnSnS₄/N-MWCNTs hybrid systems as counter electrode substitutes for platinum in dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Res.*, vol. 39, no. 4, pp. 689–701, 2024, doi: 10.1557/s43578-023-01260-x.
- [172] U. Syafiq, N. Ataollahi, R. DiMaggio, and P. Scardi, "Solution-based synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films," *Molecules*, vol. 24, no. 19, pp. 1–13, 2019, doi: 10.3390/molecules24193454.
- [173] S. Bette *et al.*, "Microstructural Insights into the Transformation of Cubic, Low-Temperature, Disordered Cu₂ZnSnS₄ into the Tetragonal Form," *J. Phys. Chem. C*, vol. 128, no. 4, pp. 1717–1727, Feb. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c07085.
- [174] R. Mainz *et al.*, "Phase-transition-driven growth of compound semiconductor crystals from ordered metastable nanorods," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3133, 2014, doi: 10.1038/ncomms4133.
- [175] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, "Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, pp. 94–97, 2009, doi: 10.1063/1.3074499.
- [176] A. P. Chowdhury, B. H. Shambharkar, S. G. Ghugal, S. S. Umare, and A. G. Shende, "Ethylene glycol mediated synthesis of SnS quantum dots and their application towards degradation of eosin yellow and brilliant green dyes under solar irradiation," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 110, pp. 108290–108297, 2016, doi: 10.1039/C6RA10532G.
- [177] S. Vadivel *et al.*, "Biomolecule-assisted solvothermal synthesis of Cu₂SnS₃ flowers/RGO nanocomposites and their visible-light-driven photocatalytic activities," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 78, pp. 74177–74185, 2016, doi: 10.1039/C6RA12068G.
- [178] C. Nefzi, M. Souli, Y. Cuminal, and N. Kamoun-Turki, "Effect of sulfur concentration on structural, optical and electrical properties of Cu₂FeSnS₄ thin films for solar cells and photocatalysis applications," *Superlattices Microstruct.*, vol. 124, pp. 17–29, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.09.033>.

- [179] P. Bonazzi, L. Bindi, G. Piero Bernardini, and S. Menchetti, "A MODEL FOR THE MECHANISM OF INCORPORATION OF Cu, Fe AND Zn IN THE STANNITE-KĚSTERITE SERIES, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," 2003.
- [180] S. Schorr, H.-J. Hoebler, and M. Tovar, "A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series," *Eur. J. Mineral.*, vol. 19, no. 1, pp. 65–73, 2007, doi: 10.1127/0935-1221/2007/0019-0065.
- [181] S. Schorr, "Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5985–5991, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.100>.
- [182] T. Fries *et al.*, "Magnetic ordering of the antiferromagnet $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ from magnetization and neutron-scattering measurements," 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.56.5424.
- [183] Y. Zou, X. Su, and J. Jiang, "Phase-controlled synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: The role of reactivity between Zn and S," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 49, pp. 18377–18384, 2013, doi: 10.1021/ja405962k.
- [184] D. Aldakov, A. Lefrançois, and P. Reiss, "Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 24, pp. 3756–3776, 2013, doi: 10.1039/C3TC30273C.
- [185] L. Ai and J. Jiang, "Hierarchical porous quaternary Cu–Fe–Sn–S hollow chain microspheres: rapid microwave nonaqueous synthesis, growth mechanism, and their efficient removal of organic dye pollutant in water," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 38, pp. 20586–20592, 2012, doi: 10.1039/C2JM34499H.
- [186] J. Chen *et al.*, "Multiple strategies enhance visible-light photocatalytic degradation levofloxacin of Fe-doped MOF/AgCl Z-scheme heterojunction composites based on pyrazole carboxylic ligand," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 677, p. 160994, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160994>.
- [187] P. Sharma, A. Kumar, P. Dhiman, G. Sharma, G. Tessema Mola, and F. J. Stadler, "Recent progress in photocatalytic applications of metal tungstates based Z-scheme and S-scheme heterojunctions," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 132, pp. 1–21, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.JIEC.2023.11.004.
- [188] V. Maheskumar and B. Vidhya, "Investigation on the morphology and photocatalytic activity of Cu_3SnS_4 synthesized by ball milling and solvothermal method," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 356, pp. 521–529, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2017.12.026.
- [189] X. Peng, M. Li, and C. K. Chan, "Investigation of the Optical Absorbance, Electronic, and Photocatalytic Properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2(\text{OH})\text{PO}_4$ Solid Solutions," vol. 2, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00013.
- [190] J. Majzlan, M. Števkó, E. Dachs, A. Benisek, J. Plášil, and J. Sejkora, "Thermodynamics, stability, crystal structure, and phase relations among euchroite, $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and related minerals," *Eur. J. Mineral.*, vol. 29, no. 1, pp. 5–16, 2017, doi: 10.1127/ejm/2017/0029-2584.
- [191] A. A. Belik, H. J. Koo, M. H. Whangbo, N. Tsujii, P. Naumov, and E. Takayama-Muromachi, "Magnetic properties of synthetic libethenite $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$: A new spin-gap system," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 21, pp. 8684–8689, 2007, doi: 10.1021/ic7008418.
- [192] J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, G. E. Barberis, and T. Rojo, "Magnetic properties of

- Cu₂(OH)(AsO₄),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 157–158, pp. 493–495, 1996, doi: 10.1016/0304-8853(95)01176-5.
- [193] H. Zhang, P. Tang, D. Li, and Y. Tang, “Photocatalytic and antibacterial properties of copper hydroxyphosphate with hierarchical superstructures synthesized by a hydrothermal method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 206, pp. 130–135, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.023.
- [194] S. Kullyakool, B. Boonchom, and K. Chaiseeda, “Simple synthesis, kinetics and thermodynamics of rod-like Cu₂(OH)PO₄ microparticles and rod-like Cu₄O(PO₄)₂ nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 250, no. May, p. 123158, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123158.
- [195] V. I. Sumin de Portilla, “ARSENATES AND THE NATURE OF H-BONDS IN THEIR STRUCTURES,” *Can. Mineral.*, vol. 12, pp. 262–268, 1974.
- [196] P. Kokkoros, “Über die Struktur von Adamin,” vol. 96, no. 1–6, pp. 417–434, 1937, doi: 10.1524/zkri.1937.96.1.417.
- [197] W. E. Richmond, “Crystal chemistry of the phosphates, arsenates and vanadates of the type A₂XO₄(Z),” *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 441–479, 1940.
- [198] S. C. Tarantino, M. Zema, A. M. Callegari, M. Boiocchi, and M. A. Carpenter, “Monoclinic-to-orthorhombic phase transition in Cu₂(AsO₄)(OH) olivenite at high temperature: strain and mode decomposition analyses,” *Mineral. Mag.*, vol. 82, no. 2, pp. 347–365, 2018, doi: 10.1180/minmag.2017.081.048.
- [199] F.-S. Xiao *et al.*, “Synthesis and Structure of Copper Hydroxyphosphate and Its High Catalytic Activity in Hydroxylation of Phenol by H₂O₂,” *J. Catal.*, vol. 199, no. 2, pp. 273–281, 2001, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3166>.
- [200] I. S. Cho *et al.*, “Synthesis of Cu₂PO₄OH hierarchical superstructures with photocatalytic activity in visible light,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 2154–2162, 2008, doi: 10.1002/adfm.200800167.
- [201] H. M. Libethenite, “Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of the Copper FULL PAPERS,” no. November 2017, 2014, doi: 10.1002/celc.201300046.
- [202] G. Wang *et al.*, “Cu₂(OH)PO₄, a near-infrared-activated photocatalyst,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 18, pp. 4810–4813, 2013, doi: 10.1002/anie.201301306.
- [203] X. Ma, B. Lu, D. Li, R. Shi, C. Pan, and Y. Zhu, “Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from First-Principles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 11, pp. 4680–4687, Mar. 2011, doi: 10.1021/jp111167u.
- [204] M. Li, Q. Cheng, R. M. Wittman, X. Peng, and C. K. Chan, “Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of the Copper Hydroxyphosphate Mineral Libethenite,” *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 3, pp. 663–672, 2014, doi: 10.1002/celc.201300046.
- [205] Y. Pan and M. E. Fleet, “Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors,” *Phosphates Geochemical, Geobiol. Mater. Importance*, vol. 48, pp. 13–50, 2019, doi: 10.2138/rmg.2002.48.2.
- [206] M. Misztela, “Synthesis of libethenite-olivenite solid solutions,” AGH University Science and Technology, 2013.
- [207] P. Sangpour, F. Hashemi, and A. Z. Moshfegh, “Photoenhanced degradation of methylene blue on cosputtered M:TiO₂ (M = Au, Ag, Cu) nanocomposite systems: A comparative

- study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 33, pp. 13955–13961, 2010, doi: 10.1021/jp910454r.
- [208] S. A. T. Holland, T.J.B.; Redfern, “‘Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics’.”, 1997, *Mineralogical Magazine* 61: 65-77.
- [209] F. Kang, Q. Wang, D. Du, L. Wu, D. W. F. Cheung, and J. Luo, “Photoelectrochemical Ethylene Glycol Oxidization Coupled with Hydrogen Generation Using Metal Oxide Photoelectrodes,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 64, no. 5, p. e202417648, Jan. 2025, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.202417648>.
- [210] P. Sun, Z. Lv, and C. Sun, “Study on the Synthesis of Nano Zinc Oxide Particles under Supercritical Hydrothermal Conditions,” *Nanomaterials*, vol. 14, no. 10, 2024, doi: 10.3390/nano14100844.
- [211] E. Waluś, M. Manecki, and G. Cios, “Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ – $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ solid solution microspheres,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 19, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/ma13194440.
- [212] S. ÇETİNKAYA, “Impact of Ethylene Glycol on Photovoltaic performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Absorbers for Promising Solar Cells,” *Proc. IAC Prague 2024*, p. 40, 2024.
- [213] S. K. Muhamaad and A. H. O. Alkhayatt, “Impact of Solvent type on the Structural, Surface morphology and Optical energy gap of Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by solvothermal method,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1999, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1999/1/012059.
- [214] X. Liang, X. Wei, and D. Pan, “Dilute magnetic semiconductor $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanocrystals with a novel zincblende structure,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1155/2012/708648.
- [215] X. Liang, P. Guo, G. Wang, R. Deng, D. Pan, and X. Wei, “Dilute magnetic semiconductor $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ nanocrystals with a novel zincblende and wurtzite structure,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 12, pp. 5044–5046, 2012, doi: 10.1039/c2ra20198d.
- [216] Y. Zou, X. Su, and J. Jiang, “Phase-Controlled Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals: The Role of Reactivity between Zn and S,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 49, pp. 18377–18384, Dec. 2013, doi: 10.1021/ja405962k.
- [217] E. Waluś, M. Manecki, G. Cios, and T. Tokarski, “Effect of a sulfur precursor on the hydrothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 13, pp. 0–8, 2021, doi: 10.3390/ma14133457.
- [218] S. A. Sanei, S. M. Masoudpanah, M. Nasrollahpour, and M. Vafaei, “Investigating sulfur precursor effects on wet-chemically synthesized CuCo bimetallic sulfides for supercapacitor applications via electrochemical measurement and thermodynamic and DFT calculations,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 992, p. 119277, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119277>.
- [219] N. S. Rudashevskiy, “Tetrawickmanite, Tetragonal $\text{MnSn}(\text{OH})_6$ - A New Mineral From North Carolina, And The Stottite Group,” *Int. Geol. Rev.*, vol. 25, pp. 983–988, 1983.
- [220] T. Gürel, C. Sevik, and T. Çağın, “Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 20, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.205201.

- [221] Y. Havryliuk *et al.*, “Raman characterization of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: phonon confinement effect and formation of CuxS phases,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 54, 2018, doi: 10.1039/c8ra05390a.
- [222] F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, and O. Peña, “Magnetic properties and crystal structure of solid-solution Cu₂MnxFe_{1-x}SnS₄ chalcogenides with stannite-type structure,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 251, no. 5, pp. 958–964, 2014, doi: 10.1002/pssb.201350038.
- [223] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976, doi: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [224] N. Suss, E. M. Heppke, F. D. Avci, O. Appelt, and I. Efthimiopoulos, “Effect of composition on the Raman response of the Cu₂(FexZn_{1-x})SnS₄ and Cu₂(MnxZn_{1-x})SnS₄ solid solutions,” *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, vol. 77, no. 6, pp. 425–432, 2022, doi: 10.1515/znb-2022-0045.
- [225] Q. Song *et al.*, “Quaternary Pseudocubic Cu₂TMSnSe₄ (TM = Mn, Fe, Co) Chalcopyrite Thermoelectric Materials,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 12, 2016, doi: 10.1002/aelm.201600312.
- [226] F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, and G. González, “Crystal structure and Raman scattering characterization of Cu₂Fe_{1-x}CoxSnS₄ chalcogenide compounds,” *Solid State Sci.*, vol. 49, pp. 54–60, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.09.010>.
- [227] S. Siebentritt and S. Schorr, “Kesterites—a challenging material for solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, no. 5, pp. 512–519, Aug. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.2156>.
- [228] J. Piekoszewski, J. J. Loferski, R. Beaulieu, J. Beall, B. Roessler, and J. Shewchun, “RF-sputtered CuInSe₂ thin films,” *Sol. Energy Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 363–372, 1980, doi: [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(80\)90012-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(80)90012-X).
- [229] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, and S. K. Deb, “Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 6, pp. 668–670, Sep. 1984, doi: 10.1063/1.95350.
- [230] J. Tuttle, D. Albin, J. Goral, C. Kennedy, and R. Noufi, “Effects of composition and substrate temperature on the electro-optical properties of thin-film CuInSe₂ and CuGaSe₂,” *Sol. Cells*, vol. 24, no. 1, pp. 67–79, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(88\)90037-3](https://doi.org/10.1016/0379-6787(88)90037-3).
- [231] I. Repins *et al.*, “19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 16, no. 3, pp. 235–239, May 2008, doi: 10.1002/pip.822.
- [232] F. E. Cancino-Gordillo, J. V. Cab, and U. Pal, “Structure and transport behavior of hydrothermally grown phase pure Cu₂ZnSn_{1-x}GexS₄ (x = 0.0, 0.3) nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 571, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151261.
- [233] G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, and S. Raja Vanjari, “Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 221–226, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2009.09.005.
- [234] M. Himmrich and H. Haueseler, “Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type

- compounds,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 47, no. 7, pp. 933–942, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80283-O](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80283-O).
- [235] X. Fontané *et al.*, “Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of Cu₂(Fe,Zn)SnS₄,” *J. Alloys Compd.*, vol. 539, pp. 190–194, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.042>.
- [236] M. Cao, C. Li, B. Zhang, J. Huang, L. Wang, and Y. Shen, “PVP assisted solvothermal synthesis of uniform Cu₂FeSnS₄ nanospheres,” *J. Alloys Compd.*, vol. 622, pp. 695–702, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.164>.
- [237] S. S. Dukhin, “Electrochemical characterization of the surface of a small particle and nonequilibrium electric surface phenomena,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 61, pp. 17–49, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00258-R](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00258-R).
- [238] B. Konkana and S. Vasudevan, “Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pK_a Measurements,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 867–872, Apr. 2012, doi: [10.1021/jz300236w](https://doi.org/10.1021/jz300236w).
- [239] D. Fornasiero, V. Eijt, and J. Ralston, “An electrokinetic study of pyrite oxidation,” *Colloids and Surfaces*, vol. 62, no. 1, pp. 63–73, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80037-3).
- [240] D. Fornasiero, F. Li, and J. Ralston, “Oxidation of Galena: II. Electrokinetic Study,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, no. 2, pp. 345–354, 1994, doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1176>.
- [241] G. Fairthorne, D. Fornasiero, and J. Ralston, “Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulphide minerals: a flotation and adsorption study,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 50, no. 4, pp. 227–242, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00048-3).
- [242] T. W. Healy and M. S. Moignard, “A Review of Electrokinetic Studies of Metal Sulphides,” 1976, *Society for Mining, Metallurgy & Exploration*.
- [243] D. Fullston, D. Fornasiero, and J. Ralston, “Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 146, no. 1, pp. 113–121, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00725-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00725-0).
- [244] T. P. Mokone, R. P. van Hille, and A. E. Lewis, “Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 351, no. 1, pp. 10–18, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.027>.
- [245] M. Baláž *et al.*, “Mechanochemistry of copper sulfides: Characterization, surface oxidation and photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 746, pp. 576–582, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.283>.
- [246] E. Dutková *et al.*, “Mechanochemical Synthesis and Characterization of CuInS₂/ZnS Nanocrystals,” 2019, doi: [10.3390/molecules24061031](https://doi.org/10.3390/molecules24061031).
- [247] J. C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Amsterdam: Elsevier, 1994. doi: [10.1016/b978-0-444-81582-8.50003-1](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-81582-8.50003-1).
- [248] A. Wudarska, J. Sordyl, M. Manecki, A. Zawila, and T. Bajda, “Vibrational spectroscopic study of synthetic analogs of schultenite PbHAsO₄–‘phosphoschultenite’ PbHPO₄ solid solution series,” *Polyhedron*, vol. 211, no. July 2021, 2022, doi: [10.1016/j.poly.2021.115534](https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115534).

- [249] Y. P. Moreno, C. C. Escobar, W. L. da Silva, and J. H. Z. dos Santos, "Alternative Approaches in Development of Heterogeneous Titania-Based Photocatalyst," *Semicond. Photocatal. - Mater. Mech. Appl.*, no. August, 2016, doi: 10.5772/62891.
- [250] M. Kosmulski, *Surface charging and points of zero charge*. CRC press, 2009.
- [251] F. Borghi, V. Vyas, A. Podestà, and P. Milani, "Nanoscale Roughness and Morphology Affect the IsoElectric Point of Titania Surfaces," *PLoS One*, vol. 8, no. 7, p. e68655, Jul. 2013, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0068655>
- [252] L. Wang, C. Zhao, M. Duits, F. Mugele, and I. Siretanu, "Detection of ion adsorption at solid-liquid interfaces using internal reflection ellipsometry," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 210, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.12.127.
- [253] J. Majzlan *et al.*, "Thermodynamic and structural variations along the olivenite-libethenite solid solution," no. 2007, pp. 157–169, 2023.
- [254] M. Kwaśniak-Kominek *et al.*, "Fourier transform infrared spectroscopic study of hydroxylpyromorphite $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ -hydroxylmimetite $Pb_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ solid solution series," *Polyhedron*, vol. 99, no. April, pp. 103–111, 2015, doi: 10.1016/j.poly.2015.07.002.
- [255] B. GoŁębiowska, A. Pieczka, and W. Franus, "Olivenite-Adamite Solid Solution From Oxidation Zone in Rędziny (West Sudetes, Poland)," *Mineralogia*, vol. 37, no. 2, pp. 101–110, 2006, doi: 10.2478/v10002-007-0001-1.
- [256] R. S. W. Braithwaite, "Infrared spectroscopic analysis of the olivenite-adamite series, and of phosphate substitution in olivenite," *Mineral. Mag.*, vol. 47, no. 342, pp. 51–57, 1983, doi: 10.1180/minmag.1983.047.342.09.
- [257] W. Martens and R. L. Frost, "An infrared spectroscopic study of the basic copper phosphate minerals: Cornetite, libethenite, and pseudomalachite," *Am. Mineral.*, vol. 88, no. 1, pp. 37–46, 2003, doi: 10.2138/am-2003-0105.
- [258] S. Kharbish, P. Andráš, J. Luptáková, and S. Milovská, "Raman spectra of oriented and non-oriented Cu hydroxy-phosphate minerals: Libethenite, cornetite, pseudomalachite, reichenbachite and ludjibaite," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 130, pp. 152–163, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.01.144.
- [259] M. Szumera, "The structural role of manganese ions in soil active silicate-phosphate glasses," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 129, pp. 601–608, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.03.102.
- [260] R. L. Frost, W. N. Martens, and P. A. Williams, "Raman spectroscopy of the phase-related basic copper arsenate minerals olivenite, cornwallite, cornubite and clinoclase," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 33, no. 6, pp. 475–484, 2002, doi: 10.1002/jrs.880.
- [261] M. Gawęda, P. Jeleń, M. Bik, M. Szumera, Z. Olejniczak, and M. Sitarz, "Spectroscopic studies on phosphate-modified silicon oxycarbide-based amorphous materials," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 291, p. 122341, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.SAA.2023.122341.
- [262] A. Giera, M. Manecki, T. Bajda, J. Rakovan, M. Kwaśniak-Kominek, and T. Marchlewski, "Arsenate substitution in lead hydroxyl apatites: A Raman spectroscopic study," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 152, pp. 370–377, 2016, doi: 10.1016/j.saa.2015.07.015.
- [263] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*,

part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons, 2009.

- [264] C. Zhang *et al.*, “Copper hydroxyphosphate nanosheets-covered robust membranes with superhydrophilicity and underwater ultralow adhesive superoleophobicity for oil/water separation and visible light photodegradation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 584, no. September 2019, p. 124000, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124000.
- [265] Z. Ma, Y. Chen, C. Gao, and Y. Xiong, “Engineering surface lattice hydroxyl groups toward highly efficient photocatalytic methane coupling,” *Chem. Commun.*, vol. 60, no. 9, pp. 1132–1135, 2024, doi: 10.1039/D3CC04645A.
- [266] K. Bisaria, S. Sinha, R. Singh, and H. M. N. Iqbal, “Recent advances in structural modifications of photo-catalysts for organic pollutants degradation – A comprehensive review,” *Chemosphere*, vol. 284, p. 131263, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131263.