

## Syntetyczne analogi roztworów stałych minerałów Cu jako zaawansowane fotokatalizatory

Ograniczenie wciąż rosnącej ilości zanieczyszczeń wprowadzanych środowiska jest w obecnych czasach kluczowym wyzwaniem. Rosnąca liczba populacji naszej planety prowadzi do coraz większego zapotrzebowania na energię i wzrost ilości zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska. Dużym problemem są ogromne ilości kolorowych ścieków powstałych w wyniku działalności przemysłu tekstylnego, papierniczego, spożywczego czy farmaceutycznego. Obecność barwników w ściekach (nawet w bardzo małych ilościach) jest bardzo szkodliwa, ze względu na brak biodegradowalności i toksyczność, a tym samym negatywny wpływ na zdrowie ludzi i innych żywych organizmów. Dodatkowo barwniki poważnie utrudniają proces fotosyntezy w zbiornikach wodnych ograniczając dostęp światła słonecznego.

Obecnie stosowane metody fizyczne i chemiczne oczyszczania ścieków mogą skutecznie usuwać zanieczyszczenia, jednak metody te mają swoje ograniczenia. Dobrą alternatywą dla tych metod wydaje się być degradacja fotokatalityczna, która została uznana za skuteczniejszą metodę usuwania barwników z roztworów wodnych. Mechanizm oczyszczania przebiega prosty sposób: gdy fotokatalizator jest napromieniowany fotonami o energii, większej niż jego energia pasma wzbronionego, tworzą się pary elektron-dziura prowadzące w dalszym ciągu reakcji do powstania rodników  $\text{OH}\cdot$  i anionowego rodnika ponadtlenkowego  $\text{O}_2\cdot$  (lub  $\text{HO}_2\cdot$  przy niższym pH). Tak wytworzone związki utleniające przechodzą szereg reakcji przekształcających barwnik w biodegradowalne półprodukty i w końcu w  $\text{CO}_2$ , wodę i sole kwasów mineralnych.

Przez wiele lat tlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) był uważany, za jeden z najbardziej obiecujących fotokatalizatorów. Posiada on szereg unikalnych cech: odpowiednią energię pasma energetycznego (pasma walencyjnego i przewodnictwa do utleniania i redukcji), niski koszt, stabilność chemiczną i wysoką fotoaktywność. Jednak  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalizator jest nieefektywny ze względu na swoją szeroką przerwę wzbronioną (3,2 eV). Z tego względu  $\text{TiO}_2$  działa efektywnie tylko w zakresie UV (<400 nm) widma słonecznego. Pod względem energii światło słoneczne składa się z 3–5% UV (<400 nm), 42–43% światła widzialnego (Vis) (400–700 nm) i 52–55% promieniowania podczerwonego (>700 nm). Wymagane jest opracowanie fotokatalizatorów półprzewodnikowych reagujących nasz szersze spektrum światła słonecznego.

W ostatnich latach rozwijane jest zastosowanie półprzewodników syntetyzowanych na bazie minerałów jako fotokatalizatorów do rozkładu zanieczyszczeń organicznych w wodzie i powietrzu. Syntetyczne analogi minerałów na bazie Cu przyciągnęły uwagę ze względu na możliwość reakcji fotokatalizacji ze światłem widzialnym. Związki te mogą być obiecującą alternatywą dla  $\text{TiO}_2$ .

Celem pracy jest synteza i charakterystyka fotokatalityczna substancji będących roztworami stałymi analogów minerałów na bazie Cu. Postawiono hipotezę, że pośrednie roztwory stałe wykazują lepsze właściwości fotokatalityczne niż czyste człony końcowe szeregów. Zostanie to osiągnięte poprzez laboratoryjną syntezę dwóch rodzajów materiałów, analogów naturalnych minerałów: a) siarkosoli  $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Mn}_{x-1})\text{SnS}_4$  (półprzewodników z grupy stanninu) oraz b) hierarchicznych struktur 3D analogów szeregu libetenit  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  - oliwenit  $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ . Próbki fotokatalizatora zostaną scharakteryzowane pod względem chemicznym i strukturalnym za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i spektroskopii absorpcyjnej w zakresie widzialnym UV. Fotodegradację błękitu metylenowego wybrano jako reakcję modelową do eksperymentalnej oceny aktywności fotokatalitycznej omawianych faz i ich roztworów stałych. Wpływ izomorficznej substytucji w strukturach na właściwości fotokatalityczne zostanie określony ilościowo tak, aby zoptymalizować procedurę syntezy. Wyjaśniony zostanie też mechanizm zwiększonej aktywności fotokatalitycznej szeregów.

Rezultatem projektu będzie poszerzenie wiedzy w ramach nauk mineralogicznych, geochemicznych, ochrony środowiska i materiałoznawstwa. Ogromna liczba ostatnich publikacji donosi o właściwościach fotokatalitycznych czystych członków grupy minerałów stannitowych i oliwenitowych. W proponowanym projekcie autorka skupia się na uzupełnieniu i aktualizacji stanu wiedzy w zakresie właściwości fotokatalitycznych szeregów izomorficznych  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  -  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  i  $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$  -  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ . Dodatkowo dotychczas nie badano właściwości oliwenitu [ $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ ] pod kątem degradacji barwników organicznych. Dodatkowo badanie efektu substytucji struktury wewnętrznej jest kluczowe dla zrozumienia warunków krystalizacji tych minerałów w procesach środowiskowych i geologicznych. Z tego powodu tak ważne jest zrozumienie mechanizmu podstawienia pierwiastków w tych szeregach izomorficznych oraz wpływu tych podstawień na właściwości fotokatalityczne. Dlatego znaczenie projektu obejmuje trzy obszary: wyniki poszerzą podstawową wiedzę o intensywnie badanej grupie minerałów; proponowana metodologia przyczynia się do rozwoju technik eksperymentalnych i analitycznych które mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przyszłości w mineralogii, geochemii, naukach o środowisku i materiałoznawstwie; niektóre wyniki badań mogą być w przyszłości wykorzystane w technologii i nanotechnologii.