

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH**  
**Wydział Mechaniczny Technologiczny**  
**Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych**



**mgr inż. Marta Zaborowska-Kornaga**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

*„Hybrydowe nanostruktury jednowymiarowe  
o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej”*

Promotor:

**dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ**

Promotor pomocniczy:

**dr inż. Weronika Smok**

Gliwice, 2024



Diamantowy  
Grant

*Niniejsza praca doktorska realizowana była w ramach projektu  
badawczego Diamantowy Grant finansowanego przez Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego na okres 7.10.2020 do 6.10.2024 r.  
pt.: „Hybrydowe nanostruktury jednowymiarowe X (X=ZnO i/lub TiO<sub>2</sub>)-  
Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> otrzymywane metodami hybrydowymi, o podwyższonej  
aktywności fotokatalitycznej” o numerze DI2019 014949,  
w którym mgr inż. Marta Zaborowska (obecnie mgr inż. Marta  
Zaborowska-Kornaga) pełniła rolę kierownika projektu  
oraz głównego wykonawcę.*

*Składam serdeczne podziękowania mojemu **Promotorowi**  
**dr. hab. inż. Tomaszowi Tańskiemu, prof. PŚ** za opiekę merytoryczną  
i motywację w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Pragę również podziękować **dr inż. Weronice Smok**  
za owocną współpracę w trakcie badań, nieocenioną pomoc laboratoryjną  
i życzliwość okazaną podczas pracy nad rozprawą doktorską.*

*Dziękuję także wszystkim Pracownikom Katedry  
Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,  
którzy przyczynili się do powstania tej pracy,  
za okazaną pomoc i wsparcie w jej realizacji.*

## Spis treści

1. Wstęp .....	8
2. Przegląd literatury .....	10
2.1 Fotokataliza z wykorzystaniem nanomateriałów .....	17
2.1.1 Materiały na fotokatalizatory .....	23
2.2 Nanofotokatalizatory na bazie Ln – ZnO .....	27
2.3 Elektroprzędzenie, jako metoda wytwarzania funkcjonalnych nanomateriałów jednowymiarowych.....	32
2.3.1 Elektroprzędzone nanostruktury 1D stosowane w fotokatalizie.....	46
3. Badania własne .....	51
3.1 Teza i zakres pracy .....	51
3.2 Materiał badawczy.....	55
3.2.1 Trój etapowy proces wytwarzania nanostruktur jednowymiarowych .....	55
3.2.2 Metodyka badawcza .....	57
4. Wyniki badań.....	64
4.1 Analiza termogravimetryczna TGA/DTA .....	64
4.2 Analiza SEM.....	66
4.2.1 Nanowłókna polimer-prekursor .....	66
4.2.2 Jednowymiarowe nanostruktury ceramiczne .....	68
4.3 Analiza TEM.....	70
4.4 Analiza widm uzyskanych z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera.....	74
4.5 Analiza widm Ramana.....	75
4.6 Analiza XPS.....	77
4.7 Analiza dyfraktogramów rentgenowskich .....	83
4.8 Analiza powierzchni właściwej (BET) oraz rozkładu wielkości porów (BJH).....	86



4.9 Analiza własności optycznych.....	89
4.10 Aktywność fotokatalityczna nanowłókien ceramicznych.....	93
4.10.1 Fotokataliza pod wpływem promieniowania UV .....	94
4.10.1.1 Wpływ stężenia fotokatalizatora.....	94
4.10.1.2 Wpływ stężenia barwnika .....	99
4.10.2 Fotokataliza pod wpływem światła widzialnego .....	102
4.10.2.1 Wpływ stężenia fotokatalizatora.....	102
4.10.2.2 Wpływ stężenia barwnika .....	106
5. Podsumowanie .....	110
6. Wnioski.....	117
Streszczenie .....	119
Abstract.....	120
7. Literatura.....	121

**Spis pojęć i skrótów**

1D	Jednowymiarowy, ang. <i>One-Dimensional</i> .
2D	Dwuwymiarowy, ang. <i>Two-Dimensional</i> .
3D	Trójwymiarowy, ang. <i>Three-Dimensional</i> .
BET	Metoda badania powierzchni właściwej materiałów na podstawie wyznaczania izoterm adsorpcji-desorpcji zgodnie z teorią Brunauera-Emmetta-Tellera, ang. <i>Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory</i> .
BF	Pole jasne, ang. <i>Bright Field</i> .
BisGMA	Bisfenol A-metakrylan glicydydu, żywica powszechnie stosowana w kompozytach dentystycznych, ang. <i>Bisphenol A-glycidyl methacrylate</i> .
BJH	Metoda wyznaczania rozkładu i wielkości porów w materiałach zgodnie z teorią Barreta-Joynera-Halenda, ang. <i>Barret-Joyner-Halenda (BJH) pore size and volume analysis</i> .
BZT	Biochemiczne Zapotrzebowanie na Tlen, ang. <i>Biochemical Oxygen Demand, (BOD)</i> .
CAGR	Skumulowany roczny wskaźnik wzrostu, ang. <i>Compound Annual Growth Rate</i> .
ChZT	Chemiczne Zapotrzebowanie na Tlen, ang. <i>Chemical Oxygen Demand, (COD)</i> .
DF	Pole ciemne, ang. <i>Dark Field</i> .
DMF	<i>N,N</i> -dimetyloformamid, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO, czystość 99 – 99,9%.
DTA	Różnicowa analiza termiczna, ang. <i>Differential Thermal Analysis</i> .
EBPADMA	Bisfenol A-etoksylowany dimetakrylan, żywica powszechnie stosowana w kompozytach dentystycznych, ang. <i>Bisphenol A-etoxyolate dimethacrylate</i> .
EDS	Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, ang. <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i> .
Eg	Szerokość przerwy energetycznej, szerokość przerwy wzbronionej w materiałach półprzewodnikowych, ang. <i>Energy (band) Gap</i> .
ES	Proces elektroprzędzenia, ang. <i>Electrospinning</i> .
EtOH	Etanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, czystość 99,8%.
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera, ang. <i>Fourier-transform Infrared Spectroscopy</i> .
FWHM	Maksymalna szerokość w połowie refleksu, ang. <i>Full-width at Half peak Maximum</i> .
h	Stała Plancka, ang. <i>Planck constant</i> .
HDDMA	1,6-heksanodiol dimetakrylan, żywica powszechnie stosowana w kompozytach dentystycznych, ang. <i>1,6-Hexanediol dimethacrylate</i> .
HRTEM	Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa, ang. <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> .
H-W	Metoda Haldera – Wagnera wyznaczania wielkości kryształitów, ang. <i>Halder – Wagner method</i> .
ICDD	Organizacja prowadząca bazę danych wzorów dyfrakcji proszkowej (ang. <i>International Centre for Diffraction Data</i> ), dawniej JCPDS (ang. <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> ).
Ln	Pierwiastki należące do grupy układu okresowego lantanowców, ang. <i>lanthanides</i> .
Mw	Masa cząsteczkowa, ang. <i>Molecular weight</i> .
Nanowłókna, nanostruktury hybrydowe	W niniejszej pracy doktorskiej pojęcie stosowane dla nanowłókien ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu: ZnO:Yb <sup>3+</sup> , ZnO:Eu <sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup> .
PDF	Baza danych nieorganicznych i organicznych danych dyfrakcyjnych wykorzystywanych do identyfikacji faz i charakteryzacji materiałów metodą dyfrakcji proszkowej, ang. <i>Powder Diffraction File</i> .

ppm	Liczba części na milion, ang. <i>parts per million</i> , 1 ppm = 1 mg/L.
PVP	Poli(winylopirolidon), Mw = 1 500 000 g/mol, czystość 99%.
Raman	Spektroskopia Ramana, ang. <i>Raman spectroscopy</i> .
REM	Metale ziem rzadkich, ang. <i>Rare-Earth Metals</i> .
SAED	Dyfrakcja elektronowa z mikroobszarów z przesłoną selektywną, ang. <i>Selected Area Electron Diffraction</i> .
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa, ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i> .
TEM	Transmisyjna mikroskopia elektronowa, ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i> .
TGA	Termiczna analiza grawimetryczna, termograwimetria, ang. <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> .
UV/Vis	Spektrofotometria UV-Vis, ang. <i>UV-Visible spectrophotometry, UV spectroscopy</i> .
XPS	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego, ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> .
XRD	Rentgenowska analiza fazowa, ang. <i>X-ray powder diffraction</i> .
$\alpha$	Współczynnik absorpcji, ang. <i>Absorption coefficient</i> .
$\theta$	Kąt dyfrakcji, ang. <i>Diffraction angle</i> .
$\lambda$	Długość fali promieniowania elektromagnetycznego, ang. <i>Wavelength</i> .

## 1. Wstęp

Rozwój nowych technologii nie zawsze jest zjawiskiem pozytywnym dla całego otaczającego nas środowiska naturalnego. Gałęzią przemysłu mającą negatywny wpływ w związku z szybkim rozwojem technologicznym jest przemysł tekstylny. Wraz ze wzrostem industrializacji i gwałtownym postępem gospodarczym rośnie popyt na dobra materialne, w szczególności na tekstylia. Niepodważalnie, przemysł tekstylny stanowi ważny element każdej gospodarki na świecie, jednakże jednocześnie to właśnie przemysł tekstylny odpowiada za ponad 20% produkcji światowych ścieków i zanieczyszczeń środowisk wodnych i lądowych. Raport opublikowany w 2023 roku przez Globalną Komisję ds. Ekonomiki Wody (GCEW) wykazał, że obecnie oczyszcza się jedynie 1/5 światowych ścieków, co przyczynia się do globalnych niedoborów czystej wody. Ponadto, w raporcie wskazano również, że do 2030 roku zapotrzebowanie na słodką wodę przewyższy podaż o 40%. Potrzeba wprowadzenia wydajnych metod oczyszczania ścieków poprzemysłowych zawierających nie tylko drobne zawiesiny i mikroplastik, ale także trudne do wyłapania barwniki stanowi obecnie jedno z najważniejszych wyzwań, przed którymi stoi świat nauki.

Aby zredukować ilość zanieczyszczeń, w szczególności barwników w wodach poprzemysłowych stosuje się obecnie takie metody, jak koagulację-fluktuację, separację, procesy odwróconej osmozy i wytrącania, metody wymiany jonowej, ultra- i nanofiltrację, czy adsorpcję. Jedną z głównych wad wymienionych metod są powstające odpady wtórne, które nie ulegają powtórnemu przetworzeniu i wykorzystaniu. Alternatywą mogą stać się wysoce zaawansowane procesy utleniania stosowane w metodach fotokatalitycznych, służące do fotodegradacji związków toksycznych bez tworzenia substancji wtórnych. Fotokatalityczne oczyszczanie wody jest procesem stosunkowo tanim, zużywa niewiele energii i charakteryzuje się wysoką wydajnością. Obecnie najpopularniejszymi materiałami aktywnymi fotokatalitycznie są  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , czy  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a także materiały hybrydowe i kompozytowe na bazie wymienionych półprzewodników, których rolą jest między innymi poszerzenie zakresu absorbowanego promieniowania, ułatwienie transportu nośników ładunku wewnątrz struktury, czy hamowanie rekombinacji par elektron-dziura elektronowa w trakcie fotowzbudzenia elektronów z pasma walencyjnego, a także inne modyfikacje i procesy funkcjonalizacji mające na celu wzrost aktywności fotokatalitycznej materiałów.

Nie tylko skład chemiczny materiału aktywnego fotokatalitycznie odgrywa kluczową rolę w wydajnych procesach oczyszczania wody. Determinantami wydajnych procesów utleniania i redukcji są także morfologia i struktura materiału, które są w głównej mierze zależne od sposobu syntezy. Jedną z metod wytwarzania funkcjonalnych nanomateriałów jest przedzenie w polu elektrostatycznym, które obok techniki zol-żel, chemicznego i fizycznego osadzania z fazy gazowej jest najczęściej stosowanym sposobem otrzymywania jednowymiarowych nanostruktur. Elektroprzedzenie umożliwia otrzymywanie nanowłókien ceramicznych w stosunkowo prostym i niskim kosztowo procesie, który zapewnia pełną kontrolę parametrów wpływających na ostateczne własności materiału. Nanowłókna, które między innymi można wytwarzać w procesie elektroprzedzenia stanowią grupę jednowymiarowych nanostruktur charakteryzujących się wysokim stosunkiem powierzchni do objętości, ponadprzeciętną liczbą miejsc aktywnych fotokatalitycznie, zwiększoną mobilnością nośników ładunku oraz dzięki swojej charakterystycznej morfologii, stosunkowo wysoką wytrzymałością mechaniczną i brakiem tendencji do aglomeracji.

Mając na uwadze powyższe, celem niniejszej pracy było zastosowanie hybrydowej metody łączącej technikę **zol-żel** przygotowania roztworów przedzalniczych, **proces elektroprzedzenia** nanowłókien polimer-prekursor oraz **kalcynację** w wysokiej temperaturze, w celu wytwarzania ceramicznych nanowłókien ZnO oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> i ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> o specjalnych własnościach fotokatalitycznych. Szczegółowym celem pracy było zbadanie wpływu domieszek jonów metali ziem rzadkich: europu i iterbu na strukturę, morfologię, własności optyczne i aktywność fotokatalityczną jednowymiarowych nanostruktur ZnO, na podstawie obserwacji stopnia degradacji modelowych barwników w procesie utleniania i redukcji przy udziale dwóch rodzajów promieniowania.

## 2. Przegląd literatury

Obecnie globalne zanieczyszczenie wód, w dużej mierze spowodowane niezdolnością przemysłu tekstylnego do prawidłowego usuwania ścieków stanowi jedno z głównych wyzwań ekologicznych na świecie. Przemysł tekstylny w różnym stopniu przyczynia się zarówno do wzrostu gospodarczego, jak i zanieczyszczenia środowiska. Ścieki potekstylnie, czyli odpadowe wody poprocesowe z reguły zawsze w swoim składzie zawierają barwniki, które są w dużym stopniu czynnikiem zanieczyszczającym środowisko wodne, poprzez niekontrolowane usuwanie ich do strumieni wodnych, a pośrednio wpływają przez to także na zdrowie i życie ludzi [1]. Według szacunków World Bank Group, rocznie produkuje się około 70 milionów ton barwników syntetycznych, z których ponad 10 000 ton wykorzystuje się w przemyśle tekstylnym [2]. Barwniki definiuje się jako związki chemiczne zawierające grupy chromoforowe, odpowiedzialne za barwę oraz grupy auksochromowe umożliwiające reakcję barwnika z włóknem. Spośród licznej grupy barwników syntetycznych, stosowanych między innymi do barwienia tekstyliów wyróżnia się barwniki azowe, bezpośrednie, reaktywne, kwasowe, zasadowe, dyspersyjne i siarczkowe (**Rys. 1**) [3]. Ponadto, na różnych etapach produkcji odzieży w przemyśle tekstylnym wykorzystuje się także wysoce toksyczne chemikalia, w tym między innymi środki klejące, czynniki zmiękczające, rozpuszczalniki, środki rozjaśniające, czy wybielające. Niemniej jednak, to barwniki syntetyczne stanowią największe zagrożenie dla środowiska naturalnego, gdyż w dużym stopniu nie wiążą się stale z tkaninami i są odprowadzane wraz ze ściekami do środowisk wodnych, jezior, rzek i stawów, bez uprzedniego oczyszczania, stwarzając poważne zagrożenie ekotoksykologiczne. Pomimo tego, że barwniki są znane ludzkości od czasów starożytnych, dopiero pod koniec XIX wieku zaczęto wytwarzać ich syntetyczne formy, które w XXI wieku stanowią ogromne wyzwanie dla całego środowiska naturalnego [4].

**BARWNIKI REAKTYWNE**

- PRZYKŁADY: Reactive Red, Reactive Black 5
- ZASTOSOWANIE: do barwienia włókien nylonowych, wełny oraz jedwabiu.

**BARWNIKI KWASOWE**

- PRZYKŁADY: Acid Red 57, Congo Red
- ZASTOSOWANIE: do barwienia kosmetyków, wełny lub skóry naturalnej.

**BARWNIKI AZOWE**

- PRZYKŁADY: Methyl orange, Tatrazine
- ZASTOSOWANIE: do barwienia włókien nylonowych, bawełny oraz jedwabiu, ale także w przemyśle spożywczym

**BARWNIKI PODSTAWOWE**

- PRZYKŁADY: Methylene blue
- ZASTOSOWANIE: atramenty, farmaceutyki, wskaźnik chemiczny

**BARWNIKI DYSPEKSYJNE**

- PRZYKŁADY: Disperse Yellow 26, Disperse Red 60
- ZASTOSOWANIE: do barwienia poliamidów, włókien nylonowych, tworzyw sztucznych

**BARWNIKI BEZPOŚREDNIE**

- PRZYKŁADY: Direct Yellow 11, Direct blue
- ZASTOSOWANIE: do barwienia papieru, skóry naturalnej oraz bawełny.

**BARWNIKI SIARKOWE**

- PRZYKŁADY: Sulfur Orange 1, Sulfur Black 1
- ZASTOSOWANIE: do barwienia papieru, skóry naturalnej oraz bawełny

**Rys. 1.** Różne typy barwników stosowanych w przemyśle tekstylnym [na podstawie [3], zdjęcia barwników [5]].

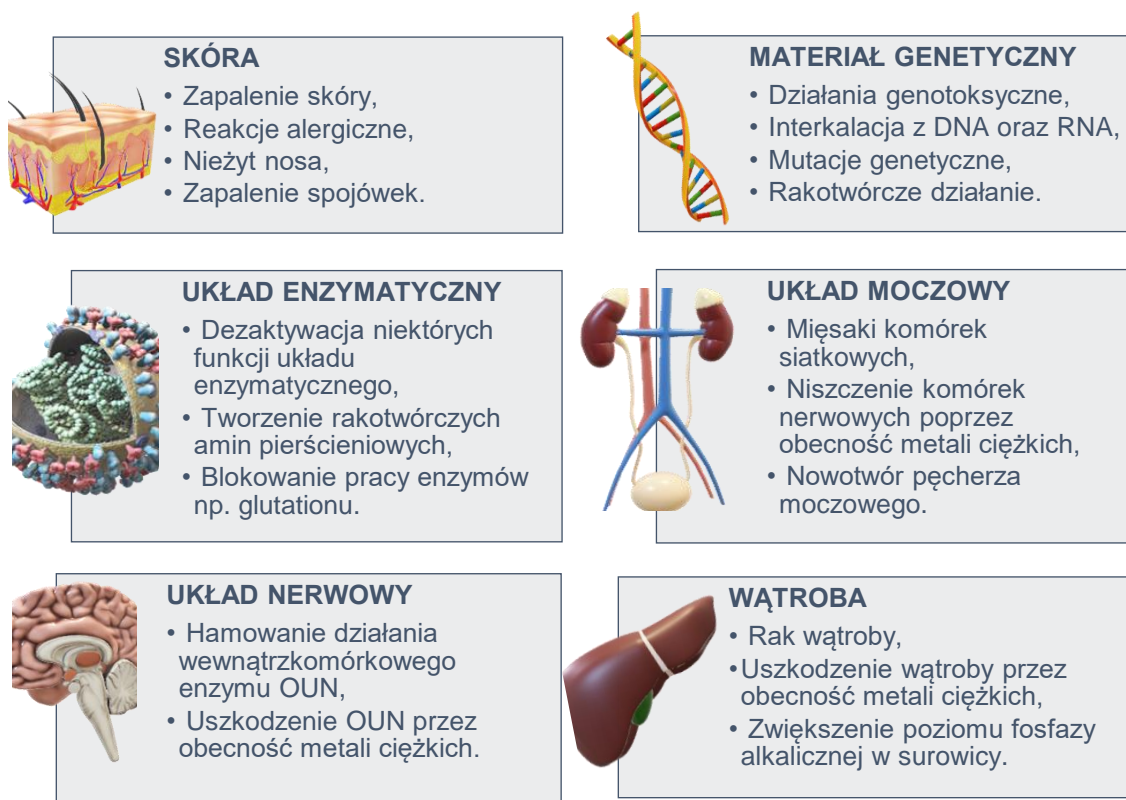
Najwyższy odsetek wśród barwników wykrywanych w nieoczyszczonych ściekach przemysłowych stanowią barwniki azowe, które odpowiadają za ponad 60% wszystkich zanieczyszczeń barwnikowych. Barwniki azowe zawierają w swojej strukturze jedną lub więcej grup azowych, a ich nieumiejętne wykorzystanie do barwienia tekstyliów powoduje, że ok. 15-50% tych chemikaliów jest uwalnianych do ścieków, które dalej przedostają się między innymi do gruntów uprawnych powodując negatywne skutki dla upraw [6]. Prowadzone badania dotyczące szkodliwego wpływu barwników azowych na środowisko naturalne przez niezależne grupy badawcze Elgarahy i in., Manickam i Vijay oraz Feng i in. wykazały istotne zmniejszenie przenikania światła w wodzie, pogarszające wydajność glonów i rosnących roślin wodnych w obecności barwników azowych [7–9]. Ponadto, spożywanie barwników przez organizmy wodne może prowadzić do metabolizowania w ich organizmach do toksycznych związków pośrednich, co negatywnie wpływa na kolejne ogniwa łańcucha pokarmowego, w tym na człowieka. Również ludzie są narażeni na obecność barwników w wodzie, poprzez doustne spożycie lub bezpośredni kontakt ze skórą, mogący prowadzić do poważnych chorób skóry. W pracy Feng i in. wykazano, że mikroflora jelitowa w jelicie człowieka przekształca barwniki azowe w toksyczne aminokwasy, mające negatywny wpływ na tkanki w organizmie człowieka [9].

Pierwszym mierzalnym skutkiem zanieczyszczeń globalnych wód ściekami potekstylnymi jest pochłanianie i odbijanie światła słonecznego spowodowane obecnością barwników, przez co światło nie dociera do głębszych partii zbiorników wodnych. Rezultatem są znaczne zmiany w ekosystemach wodnych, związane z zaburzonym procesem fotosyntezy przez rośliny wodne [10,11]. Kolejnym skutkiem obecności ogromnych ilości barwników w środowisku wodnym jest wpływ na zdrowie ludzi, który prowadzi do alergii, zapalenia i podrażnienia skóry, nowotworów złośliwych i mutacji. Szacuje się, że około 60-70 % barwników azowych jest trujących, rakotwórczych i przede wszystkim odpornych na standardowe techniki oczyszczania wody [12]. Nie mniej ważnym następstwem obecności barwników i pigmentów tekstylnych w ściekach jest ich silne zabarwienie, zmiana pH wody, wzrost poziomu biologicznego i chemicznego zapotrzebowania na tlen, wzrost ilości całkowitego węgla organicznego i zawieszonych ciał stałych. W konsekwencji, czynniki te utrudniają przepływ wody przez skrzela ryb, uniemożliwiając wymianę gazową, co może powodować zmniejszenie tempa wzrostu i śmierć [13]. Rezultatem negatywnych



skutków powodujących poważne choroby i mutacje u ryb, pośrednio narażony jest również człowiek.

Bezpośredni wpływ barwników tekstylnych na zdrowie i życie ludzi to przede wszystkim choroby skóry, ale także problemy z ośrodkowym układem nerwowym. Pracownicy fabryk produkujących tekstylia narażeni są na podrażnienia i choroby skóry i oczu, w tym kontaktowe zapalenia skóry, zapalenie spojówek, nieżyt nosa, jak i astmę [14,15]. Wykazano także, że toksyczne substancje wykorzystywane w przemyśle tekstylnym mogą zakłócać owulację i spermatogenezę i w konsekwencji pośrednio odpowiadać za obniżony przyrost naturalny u ludzi [16]. Jak wskazują Tounsadi i in. długotrwała ekspozycja na barwniki może powodować raka pęcherza moczowego, jelita grubego, a także negatywnie wpływać na ogólnoustrojową odporność człowieka (**Rys. 2**) [14].



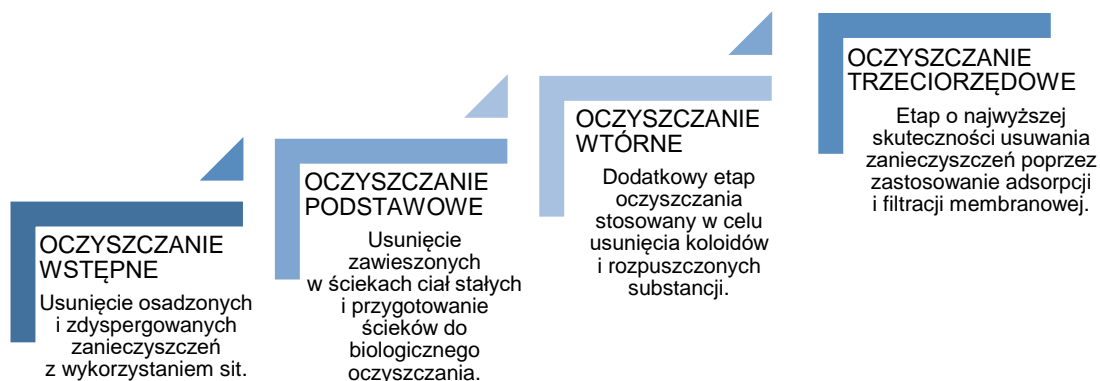
**Rys. 2.** Przykłady możliwych negatywnych skutków wpływu na zdrowie człowieka wywołane przez kontakt ze skórą, wdychanie i/lub bezpośrednie spożycie barwników tekstylnych [na podstawie [3]].

Globalny problem dostępu do czystej, pitnej wody negatywnie wpływa na życie milionów ludzi. Szacuje się, że do 2030 roku niemalże połowa światowej populacji może stać w obliczu wyzwania niedoboru czystej wody. Stąd też, kluczowym staje się opracowanie międzynarodowych norm dotyczących oczyszczania i uwalniania ścieków potekstylnych do obiegu wodnego. Obecnie ograniczenia dotyczące wód zanieczyszczonych między innymi barwnikami azowymi nie odbiegają znacząco od ograniczeń dotyczących innych fizycznych i chemicznych czynników [17]. Dlatego tak ważnym jest opracowanie szczegółowych wymogów i norm określających warunki oczyszczania wód poprocesowych.

Pierwszym etapem oczyszczania wód wykorzystywanych w przemyśle tekstylnym jest ocena jakości ścieków, która definiuje zmianę parametrów wody w trakcie procesu produkcji tekstyliów. Wyróżnia się dwie grupy parametrów do jakościowej oceny wody: fizyczne i chemiczne. Do pierwszej grupy zalicza się ilość zawieszonych i rozpuszczonych ciał stałych, które stanowią główne źródło zanieczyszczeń w ściekach potekstylnych oraz mętność wody, która wynika głównie z ilości zawieszonych w wodzie ciał stałych i jest jednym z czynników redukujących możliwość przenikania i pochłaniania światła słonecznego w zbiornikach wodnych. Ostatnim parametrem fizycznym oceny jakości wody jest kolor wody, który zmienia się wraz z wprowadzeniem do bezbarwnej cieczy tlenków metali, barwników, czy pigmentów. W celu określenia chemicznych parametrów oceny jakości wody przeprowadza się badania ilości i stężenia biologicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen, które określają ilość tlenu potrzebnego do odpowiednio biologicznego i chemicznego utlenienia substancji organicznych w wodzie. Innym chemicznym parametrem jest ilość rozpuszczonego w wodzie tlenu, która jest przeważnie w ściekach potekstylnych alarmująco niska i należy ją zwiększać przed wprowadzeniem wody do obiegu. Ponadto, poziom pH, zasadowość oraz całkowity węgiel organiczny są także brane pod uwagę w ocenie jakości wód poprzemysłowych [18].

Po wstępnym etapie oceny jakościowej wody poprzemysłowej uwalnianej przez przemysł tekstylny ma miejsce zasadnicze oczyszczanie ścieków, które realizowane jest w kilkuetapowym procesie (**Rys. 3**). Podczas oczyszczania wstępnego usuwane są osadzone i zdyspergowane zanieczyszczenia, głównie cząsteczki, odpady organiczne, tłuszcze, piasek, a także kawałki przędzy i włókien. Drugim etapem jest oczyszczanie podstawowe, którego celem jest usunięcie pozostałości drobnoziarnistych zanieczyszczeń w postaci m.in. piasku i odpadów organicznych.

W kolejnym etapie następuje oczyszczanie wtórne, które redukuje związki organiczne zwiększające biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, fenol i oleje, a także rozpuszczone i koloidalne składniki oraz barwniki. Ostatni etap oczyszczania trzeciorzędowego zapewnia eliminację niemalże 99% zanieczyszczeń poprzez zastosowanie filtracji membranowej i ozonowania ścieków [18].



**Rys. 3.** Kolejne etapy zasadniczego oczyszczania ścieków potekstylnych.

Ostatnie etapy oczyszczania ścieków produkowanych przez przemysł tekstylny stanowią wyzwanie, ze względu na obecność metali ciężkich, cząsteczek barwników czy związków organicznych zwiększających poziom BZT i ChZT. Różnorodność zanieczyszczeń w ściekach potekstylnych sprawia, że całkowite oczyszczenie jest utrudnione i nakłada powinność stosowania kilkuetapowych procesów, których działanie wzajemnie się uzupełnia. W tym celu wykorzystuje się fizyczne, chemiczne i biologiczne metody oczyszczania wody. Podejścia fizyczne oczyszczania ścieków między innymi z barwników posiadają wiele zalet, w tym prostotę działania, łatwość obsługi, niskie koszty i przede wszystkim brak szkodliwych produktów wtórnych. W tej grupie metod oczyszczania wyróżnia się adsorpcję, wymiany jonowe oraz filtrację membranową [19]. Niemniej jednak fizyczne metody stosowane są relatywnie rzadko, ze względu na toksyczne produkty uboczne obecne w pozostającym osadzie. Ponadto, nierzadko wysoka temperatura ścieków, pH, kolor, a także wysokie wskaźniki BZT i ChZT skutecznie ograniczają możliwości aplikacyjne fizycznego oczyszczania ścieków [20]. Biologiczne metody oczyszczania ścieków opierają się na wykorzystywaniu mikroorganizmów o wysokiej zdolności do biodegradacji, do których zalicza się bakterie, algi, drożdżaki, grzyby, a także systemy oparte na enzymach [1,21]. Niewątpliwą zaletą stosowania tego typu metod oczyszczania jest

brak toksycznych produktów ubocznych, oszczędność energii, łatwość stosowania, a także przyjazność środowisku [22].

Spośród chemicznych metod oczyszczania ścieków wytwarzanych przez przemysł tekstylny wyróżnia się procesy koagulacji-flokulacji, elektrochemiczne oraz zaawansowane procesy utleniania. Te ostatnie, w przeciwieństwie do pozostałych metod chemicznych cechują się niższymi kosztami operacyjnymi, a także brakiem produktów ubocznych w postaci stężonych osadów. Podejściem chemicznym wykorzystywanym w procesach utleniania jest wytwarzanie *in situ* rodników hydroksylowych, które są silnymi utleniaczami. Tego typu procesy są charakterystyczne dla fotokatalizy i opierają się na zastosowaniu materiału półprzewodnikowego do generowania wolnych rodników i dziur elektronowych, które następnie utleniają cząsteczki barwnika organicznego. Innymi procesami utleniania stosowanymi do degradacji barwników są reakcje Fentona, w których kluczowa jest obecność odczynnika Fentona ( $H_2O_2$ ) oraz soli żelaza (II) do produkcji rodników hydroksylowych niezbędnych do utleniania barwników.

Reasumując zarówno fizyczne, chemiczne, jak i biologiczne metody oczyszczania ścieków z barwników mają swoje wady i zalety. Perspektywą, która wydaje się być najbardziej obiecującą w przyszłości jest stosowanie kombinacji technik oczyszczania, które wzajemnie będą się uzupełniać, a efektem tych działań będzie jak największy stopień degradacji zanieczyszczeń. Sekwencyjne działanie zaawansowanych procesów utleniania, w tym fotokatalizy oraz następujące po nich wykorzystanie biologicznych metod oczyszczania może stać się w niedalekiej przyszłości alternatywą dla obecnie stosowanych, mniej wydajnych metod fizycznego oczyszczania ścieków potekstylnych [23]. W związku z powyższym kluczowym staje się zwiększanie wydajności procesów fotokatalitycznych opartych na materiałach półprzewodnikowych, w tym między innymi stosowanie materiałów o spektrum absorpcji promieniowania elektromagnetycznego nielimitowanym do zakresu ultrafioletu (UV), wysokiej powierzchni właściwej, skutecznej generacji par dziura elektronowa-elektron, wysokiej fotostabilności, a także charakteryzujących się niskimi kosztami wytwarzania, prostotą procesów produkcji i powtarzalnością.

## 2.1 Fotokataliza z wykorzystaniem nanomateriałów

Światowy rynek nanotechnologiczny w 2023 roku wyceniony został na 79,14 miliarda dolarów amerykańskich i szacuje się, że do 2032 roku, przy skumulowanym rocznym wskaźniku wzrostu (CAGR) wynoszącym 17,6%, osiągnie wartość niemalże 333 miliardów dolarów [24]. Według naukowej bazy danych Scopus do końca 2023 roku naukowcy na całym świecie opublikowali prawie 2,7 miliona artykułów naukowych, patentów, książek i materiałów konferencyjnych w temacie nanotechnologii i nanomateriałów (wyrażenie kluczowe: „*nano\**”). Warto nadmienić także, że tylko w ciągu dekady od 2012 do 2022 roku zarejestrowano 1,9 miliona prac naukowych w tej tematyce [25]. Nieporównywalne z innymi obszarami nauki zainteresowanie nanotechnologią stwarza zupełnie nowe, niespotykane dotąd możliwości wytwarzania, badania i analizowania, odkrywania i poszukiwania zastosowań nanomateriałów.

Pierwsza Nagroda Nobla z obszaru nanotechnologii za wprowadzenie pojęcia „nanometr” była przyznana Richardowi Zsigmondy’emu w 1925 roku. Chemik ten również jako pierwszy dokonał pomiaru wielkości koloidalnych cząstek złota z wykorzystaniem mikroskopu. Jednakże współczesna historia nanotechnologii rozpoczęła się w grudniu 1959 roku, kiedy to podczas corocznego spotkania American Physical Society w Kalifornii, Richard Feynman wygłosił swój wykład przedstawiający ideę możliwości manipulacji materii na poziomie atomowym. W 1974 roku uczony Norio Taniguchi po raz pierwszy wprowadził termin „nanotechnologia”, aby opisać mechanizmy przetwarzania nanomateriałów i opisać dokładność supercieńkich warstw materiałów aż do skali nanometrycznej. Kilka lat później w 1981 roku naukowcy Gerg Binnig oraz Heinrich Rohrer z IBM Zurich Research Laboratory opracowali pierwszy na świecie mikroskop skaningowy tunelowy, który pozwolił na zobrazowanie powierzchni materiałów na poziomie atomowym. Pięć lat później badacze za to odkrycie zostali nagrodzeni Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki. Kolejnym ważnym osiągnięciem współczesnej nanotechnologii było odkrycie w 1985 roku fulerenów, a następnie sześć lat później nanorurek węglowych. W 2000 roku, rząd USA uruchomił National Nanotechnology Initiative (NNI), którego motywem przewodnim jest wspieranie badań i rozwój nanotechnologii, poprzez zwiększenie nakładów funduszy na tę dziedzinę [26].

Niezaprzeczalnie za najważniejszą własność nanomateriałów uznaje się występowanie efektów kwantowych wewnątrz ich struktury. Jest to główna cecha, która odróżnia materiały w skali nanometrycznej od tych makroskopowych. Teoria mechaniki

kwantowej jest w tym wypadku niezbędna do opisu zachowania cząstek w materiale. Jednym z głównych czynników, na którym opiera się obserwacje kwantowego efektu wielkości nanostruktur, jest rozmiar promienia Bohra. Poniżej wartości równej promieniowi Bohra poziom energii zaczyna się rozdzielać, co powoduje wzrost szerokości pasma wzbronionego, a nanocząstki o dużym promieniu ekscytonu wykazują efekty kwantowe. Kwantowy efekt ograniczenia (z ang. *Quantum Confinement Effect*) definiuje się jako przestrzenne ograniczenie pary elektron-dziura elektronowa w jednym lub kilku wymiarach w materiale. Efekt ten najczęściej obserwowany jest w materiałach półprzewodnikowych, ze względu na ich struktury elektronowe i obecność wyraźnego pasma wzbronionego, którego nie obserwuje się na przykład w metalach. Ponadto, gdy długość fali de Broglie'a elektronów i średnica cząstek stają się równe, następuje uwięzienie pary elektron-dziura elektronowa w paśmie przewodnictwa półprzewodnika. Zmniejszenie średnicy cząstek poniżej średnicy promienia Bohra powoduje wzrost kwantowego efektu ograniczenia nanostruktur.

Pierwszą udaną próbę wykorzystania procesu fotokatalizy datuje się na rok 1972, w którym dwoje japońskich naukowców Akira Fujishima oraz Kenichi Honda przeprowadziło badania nad możliwością wykorzystania półprzewodnikowej elektrody w celu elektrolizy wody bez zastosowania prądu elektrycznego. W skonstruowanym przez naukowców ogniwie elektrochemicznym elektroda wykonana z dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) została połączona z platynową elektrodą. Podczas eksperymentu zauważono, że w wyniku naświetlania półprzewodnikowej elektrody promieniowaniem o długościach fal krótszych niż 415 nm zachodzi utlenianie, w wyniku którego następuje produkcja tlenu (z ang. *oxygen evolution*), natomiast na elektrodzie platynowej zachodzi reakcja redukcji, której skutkiem jest produkcja wodoru (z ang. *hydrogen evolution*), zgodnie z równaniem (1):



w którym:  $h\nu$  oznacza energię promieniowania elektromagnetycznego zaabsorbowanego przez materiał półprzewodnikowy elektrody.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stosowanie materiałów półprzewodnikowych typu  $p$  w procesach elektrochemicznych może zastąpić stosowanie platynowych elektrod i zwiększyć wydajność procesów fotolizy [27]. W kolejnych latach wykazano, że stosowanie  $\text{TiO}_2$  zwiększa wydajność procesów usuwania cyjanku

z roztworów wodnych, co zapoczątkowało ogromne zainteresowanie i rozwój obszaru materiałów półprzewodnikowych aktywnych fotokatalitycznie.

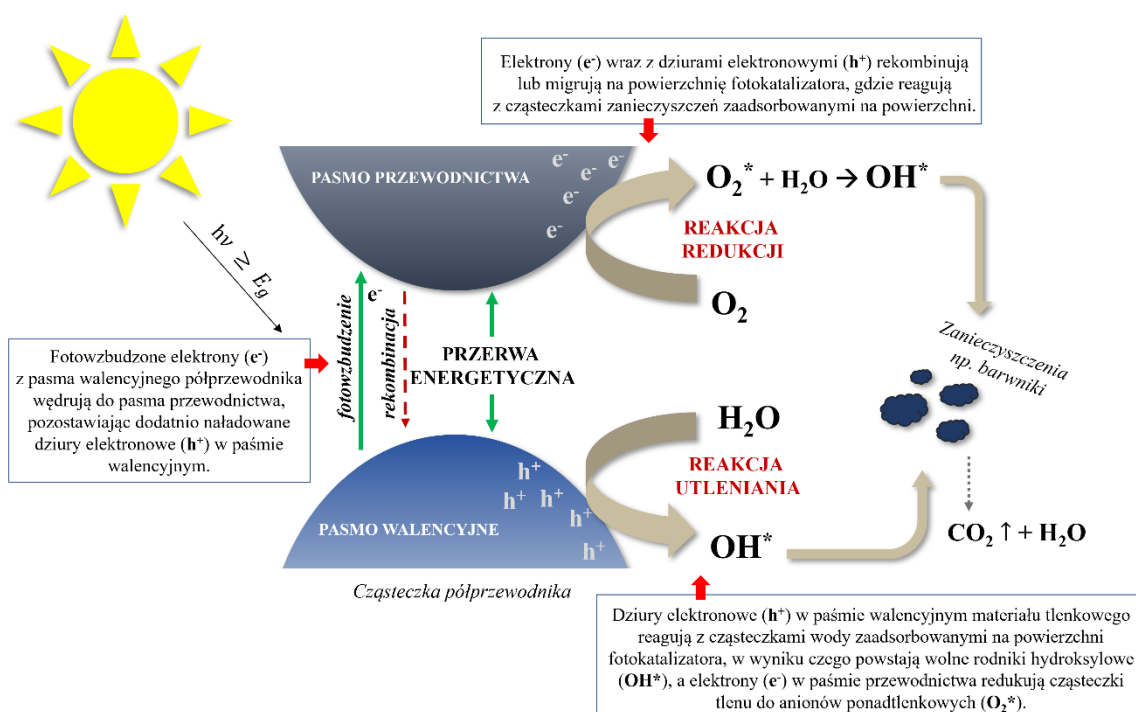
Fotokataliza (z ang. *photocatalysis*) definiowana jest jako przyspieszenie fotoreakcji w obecności katalizatora. Jest to wielofunkcyjny proces stosowany obecnie w obszarach takich jak fizyka ciała stałego, inżynieria chemiczna czy inżynieria środowiska. Procesy fotokatalityczne posiadają wiele zalet; są tanie i wydajne w produkcji energii, usuwaniu zanieczyszczeń ze środowiska, a także do redukcji CO<sub>2</sub>. Od procesu katalizy odróżnia fotokatalizę fakt, że nie wszystkie katalizatory wykazują własności fotokatalityczne [28] zgodnie z **Tab. 1**.

**Tab. 1.** Główne różnice pomiędzy katalizatorem i fotokatalizatorem [29].

Material katalizatora	Material fotokatalizatora
<b>Charakterystyka własności materiału</b>	
posiada określoną ilość centrów aktywnych, na których zachodzi reakcja chemiczna, które w miarę przebiegu reakcji mogą ulegać „zatruciu”	najczęściej są to półprzewodniki, które wzbudzone są promieniowaniem z zakresu UV o energii promieniowania równej bądź większej od energii pasma wzbronionego
<b>Obecność produktów ubocznych</b>	
w trakcie reakcji katalizowanych z substratem powstają produkty przejściowe	nie reaguje bezpośrednio z odczynnikami
<b>Zasada działania</b>	
zadaniem katalizatora jest modyfikacja przebiegu reakcji chemicznej, wpływająca na zmniejszenie energii aktywacji i zwiększenie szybkości tworzenia produktu	generowane są reaktywne pary elektron-dziura elektronowa, które oddziałują z m.in. cząsteczkami zanieczyszczeń
<b>Selektywność substratów</b>	
charakteryzuje się działaniem selektywnym (określony rodzaj katalizatora dla określonego substratu)	charakteryzuje się działaniem nieselektywnym

Materiał fotokatalizatora działa jako sensybilizator dla stymulowanych światłem procesów utleniania i redukcji w zależności od ich struktury elektronowej. Cały proces fotokatalizy rozpoczyna się w momencie absorpcji fotonów promieniowania mających energię równą lub większą od energii przerwy wzbronionej półprzewodnika, pod wpływem której wzbudzony elektron wędruje z pasma walencyjnego do pasma

przewodnictwa, pozostawiając dodatnio naładowaną dziurę elektronową w paśmie walencyjnym. Fotowzbudzone elektrony wraz z dziurami elektronowymi rekombinują lub migrują na powierzchnię fotokatalizatora, gdzie mogą reagować z cząsteczkami zanieczyszczeń np. barwnika zaadsorbowanymi na powierzchni. Powstałe dziury elektronowe w paśmie walencyjnym materiału tlenkowego reagują z cząsteczkami wody zaadsorbowanymi na powierzchni fotokatalizatora, w wyniku czego powstają wolne rodniki hydroksylowe ( $\text{OH}^*$ ), natomiast elektrony w paśmie przewodnictwa redukują cząsteczki tlenu do anionów nadadtlenkowych ( $\text{O}_2^*$ ). Zarówno rodniki hydroksylowe i aniony nadadtlenkowe są wyjątkowo reaktywne i odznaczają się silnymi właściwościami utleniającymi, przez co uczestniczą w procesach rozkładu związków obecnych na powierzchni fotokatalizatorów (**Rys. 4**) [30].



**Rys. 4.** Ogólny mechanizm procesu fotokatalizy [opracowanie własne].

Podstawą doboru materiałów aktywnych fotokatalitycznie są ich możliwości wspomagające zarówno procesy utleniania, jak i redukcji. Na podstawie własności elektrycznych materiałów, można podzielić je na trzy grupy: przewodniki, izolatory oraz półprzewodniki. W przypadku materiałów przewodzących prąd elektryczny, granice pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa nakładają się. W procesie fotokatalizy niezbędne są równoczesne procesy utleniania i redukcji, do których potrzebna jest obecność zarówno elektronów, jak i dziur elektronowych. W strukturze elektronowej



przewodników dostępne są jedynie wolne elektrony, które pozwalają na przeprowadzenie reakcji utleniania. Brak odpowiedniej szerokości przerwy energetycznej w strukturze pasmowej przewodników, do których należą między innymi metale, sprawia, że nie wykazują one odpowiednich własności fotokatalitycznych. Izolatory z kolei posiadają szerokie pasmo wzbronione, które wymusza dostarczenie wysokiej energii promieniowania, w celu wzbudzenia elektronów w paśmie walencyjnym. Kolejną wadą izolatorów w zastosowaniu w procesach fotokatalitycznych jest ograniczona liczba wolnych elektronów, przez co ograniczona jest ilość reakcji utleniania. Do materiałów wykazujących własności izolatorów należą między innymi gazy szlachetne. Odpowiednimi materiałami w procesach fotokatalizy są zatem półprzewodniki, które cechują się szerokością przerwy energetycznej rzędu 1,5-3,5 eV i zdolnością do przeprowadzania obu reakcji, utleniania i redukcji w tym samym czasie. Odpowiednia ilość wolnych elektronów w paśmie przewodnictwa, niewielka energia padającego promieniowania na powierzchnię materiałów półprzewodników w celu fotowzbudzenia elektronów z pasma walencyjnego oraz możliwość zajścia jednoczesnych reakcji utleniania i redukcji sprawia, że materiały, takie jak tlenki metali są obecnie najbardziej wydajnymi fotokatalizatorami [31].

Wybór odpowiednich materiałów do procesów fotokatalitycznych, w celu uzyskania ustalonego i wydajnego schematu fotokatalitycznego wymaga odpowiednich własności powierzchniowych, struktury krystalicznej oraz pasm elektronowych. W procesach fotokatalizy wymagana jest duża powierzchnia właściwa materiałów, ponieważ pozwoli zaabsorbować dużą ilość światła na powierzchni, co w efekcie skutkuje wytworzeniem korzystnej ilości par elektron-dziura elektronowa do degradacji zanieczyszczeń. Wysoki stopień krystaliczności nanomateriałów, charakteryzujących się niewielką liczbą defektów strukturalnych może hamować rekombinację nośników ładunku, co z kolei zwiększa wydajność fotokatalityczną materiału podczas reakcji katalitycznych. W przypadku fotokatalizy heterogenicznej istotny staje się kierunek transportu nośników ładunku na krawędzi pasma wzbronionego na granicy heterozłącza utworzonego przez co najmniej dwa materiały o różnych wartościach przerw energetycznych [28].

Nie tylko własności materiałów fotokatalizatora wpływają na wydajność procesów fotokatalitycznych. Jednym z elementarnych sposobów w procesie projektowania odpowiednich własności fotokatalizatora, w tym własności optycznych, elektrycznych, jego rozmiaru i morfologii, jest przyjęcie ustalonej syntezy nanomateriałów. Warto mieć na uwadze fakt, że wydajność reakcji fotokatalizy jest synergia wszystkich właściwości,

a uwzględnienie pojedynczych własności ogranicza się wyłącznie do pojedynczego, wskazanego materiału i warunków reakcji, przy zachowaniu pozostałych parametrów, jako stałe tych reakcji (**Rys. 5**).

#### Wymiary materiału:

- Makrometryczne, mikrometryczne, nanometryczne.

#### Wymiarowość materiału:

- Zerowymiarowe (0D), jednowymiarowe (1D), dwuwymiarowe (2D), trójwymiarowe (3D).

#### Morfologia:

- Druty, włókna, pręty, w kształcie kwiatów, rozet, okrągłe, rurki, heksagonalne, cienkie warstwy.

#### Defekty strukturalne:

- Wakanse tlenowe, defekty sieci krystalicznej.

#### Własności powierzchniowe materiału:

- Porowatość, ładunek powierzchniowy, chropowatość, wiązania chemiczne powierzchniowe.

#### Rodzaj i stopień domieszkowania:

- Domieszkowanie metalami, niemetalami lub metalami ziem rzadkich.

#### Własności strukturalne:

- Wytwarzanie heteostruktur (np. heterozłączeń), struktury typu rdzeń-otoczka, tworzenie warstw o uzupełniających się własnościach, procesy funkcjonalizacji np. powierzchni materiału.

#### Własności optyczne:

- Szerokość przerwy energetycznej ( $E_g$ ), zakres absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, zakres emisji promieniowania, powierzchniowy rezonans plazmowy.

#### Parametry medium reakcyjnego w procesie fotokatalizy:

- pH roztworu, natężenie promieniowania elektromagnetycznego, moc źródła promieniowania, odległość źródła promieniowania od roztworu reakcyjnego, stężenie zanieczyszczeń w roztworze, stężenie fotokatalizatora, czas trwania fotokatalizy, wilgorność powietrza, ciśnienie atmosferyczne, temperatura otoczenia.

**Rys. 5.** Czynniki wpływające na wydajność fotokatalityczną nanomateriałów.

W toku wieloletnich badań, dowiedziono, że parametrem oddziałującym w znaczący sposób na reakcję katalizy indukowanej promieniowaniem elektromagnetycznym jest pH środowiska, które wpływa na wytwarzanie wysoce reaktywnych anionów ponadtlenkowych i interakcję fotokatalizatora z cząsteczkami barwnika. Innymi słowy,

zmiana pH roztworu zanieczyszczeń (np. w postaci barwnika) wpływa na własności ładunku powierzchniowego katalizatora, ze względu na jego zasadowy lub kwaśny charakter, a zatem może utrudniać interakcję między katalizatorem i cząsteczkami zanieczyszczenia, wpływając tym samym na przyciąganie lub odpychanie elektrostatyczne. Jest to niezmiernie istotny czynnik w procesie fotokatalizy, między innymi w przypadku fotokatalizatorów, które charakteryzują się tendencją do przyciągania jonów  $\text{OH}^-$ , takich jak np. tlenki  $\text{ZnO}$  oraz  $\text{TiO}_2$ , które mogą tworzyć agregaty z powodu nadmiernej ilości jonów hydroksyloowych w roztworze i utrudniać przenikanie światła do kolejnych cząsteczek materiału fotokatalizatora. Podsumowując, półprzewodniki takie jak tlenek cynku, czy dwutlenek tytanu „preferują” prawie neutralne pH ( $\text{pH} = 6-7$ ) w swoich zawiesinach w porównaniu do zawiesin kwaśnych i zasadowych ze względu na obecność ładunków powierzchniowych i równomierną dyspersję cząsteczek w zawiesinach. Warto wspomnieć także o pozostałych parametrach wpływających na wydajność procesów fotokatalitycznych, między innymi własności materiałowe, takie jak morfologia, defekty strukturalne, wymiary, własności powierzchniowe, skład chemiczny, stopień domieszkowania materiałów, a także omówione już wcześniej własności optyczne, elektryczne czy magnetyczne [32].

### **2.1.1 Materiały na fotokatalizatory**

Rosnące zapotrzebowanie na czyste i zrównoważone technologie energetyczne oraz metody ochrony środowiska napędza intensywne badania nad rozwijaniem nowych, bardziej efektywnych materiałów fotokatalitycznych. W tym kontekście szczególną uwagę poświęca się materiałom półprzewodnikowym, które dzięki swoim unikalnym własnościom optycznym, wykazują wysoką aktywność fotokatalityczną pod wpływem promieniowania słonecznego. W niniejszym rozdziale zostaną omówione kluczowe cechy materiałów fotokatalitycznych, takie jak szerokość przerwy energetycznej, własności powierzchniowe oraz stabilność chemiczna, a także techniki ich modyfikacji w celu optymalizacji wydajności. Przeanalizowane zostaną również przykłady najbardziej obiecujących fotokatalizatorów oraz perspektywy ich zastosowania w różnych dziedzinach, co pozwoli na zrozumienie obecnych trendów i wyzwań w tej szybko rozwijającej się dziedzinie nauki.

$\text{TiO}_2$  jest półprzewodnikiem najczęściej wykorzystywanym w obszarach związanych tematycznie z procesami fotokatalizy. Swoją popularność zawdzięcza kilku istotnym

własnościom wpływającym na wydajne reakcje zaawansowanego utleniania i redukcji z jego udziałem; to między innymi wysoka stabilność chemiczna i fotochemiczna, szerokość przerwy wzbronionej rzędu 3,2 eV, a więc odpowiedni zakres absorpcji promieniowania w przedziale 250-400 nm, a także niska toksyczność dla organizmów żywych. Jednakże oprócz swoich korzystnych właściwości zapewniających efektywną fotokatalizę, należy wymienić także wady ograniczające jego szersze stosowanie; absorpcja promieniowania ograniczona tylko do zakresu UV, co sprawia, że jego fotowzbudzenie zachodzi tylko pod wpływem źródeł promieniowania o wysokich mocach, a w efekcie o wysokich kosztach lamp emitujących odpowiednie promieniowanie [33]; spadek efektywności w trakcie reakcji fotokatalitycznych związany ze zjawiskiem rekombinacji fotowzbudzonych nośników ładunków: elektronów i dziur elektronowych [34]; niska selektywność, zwłaszcza w reakcjach fotoutleniania [35].

W celu rozszerzenia możliwości stosowania  $\text{TiO}_2$  w wydajnych procesach fotokatalitycznych, naukowcy podejmują próby modyfikacji jego struktury sieci krystalicznej, których celem jest między innymi poszerzenia zakresu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego struktur. Najczęściej stosowanymi, a jednocześnie najbardziej wydajnymi zabiegami modyfikacji są procesy domieszkowania sieci krystalicznej  $\text{TiO}_2$  jonami obcych atomów lub wytwarzanie materiałów hybrydowych i kompozytowych na bazie dwutlenku tytanu. W pracy zespołu badawczego pod kierownictwem He X. i in. autorzy wykorzystali metodę karbonizacji *in situ*, w celu otrzymania metaloorganicznych struktur wywodzących się z hybryd C/ $\text{TiO}_2$  o wysokiej zawartości jonów węglowych. Otrzymane struktury zbadano pod kątem zastosowania w degradacji BPA pod wpływem promieniowania widzialnego i wykazały one 9,6 razy większą szybkość degradacji w porównaniu do komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25. Naukowcy przeprowadzili także badania nad zależnością szerokości przerwy wzbronionej otrzymanych materiałów od czasu trwania procesu karbonizacji, które wykazały, że wartość szerokości przerwy energetycznej była najniższa po 2 godzinach procesu i wyniosła 2,89 eV w porównaniu do wartości 2,98 eV po 10 godzinach karbonizacji. Należy nadmienić, że szerokość przerwy wzbronionej komercyjnego materiału P25 wynosi 3,18 eV, a więc finalnie zawartość jonów węglowych w matrycy dwutlenku tytanu spowodowała znaczną redukcję wartości  $E_g$  oraz przesunięcie krawędzi absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w stronę zakresu widzialnego [36]. W innej pracy Zhang X. i wsp.

[37] zaprezentowano nowatorski materiał fotokatalityczny  $\text{TiO}_2@ \text{Bi}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$  o morfologii pustych sferoidalnych struktur, których stopień degradacji tetracyklin wyniósł 100% przy zastosowaniu światła widzialnego. Ponadto, autorzy pracy zbadali także stopień degradacji zanieczyszczeń w środowisku silnie kwaśnym ( $\text{pH} = 3$ ) lub silnie zasadowym ( $\text{pH} = 11$ ), w których otrzymany materiał wykazywał wysoki stopień stabilności. Naukowcy wskazali także, że otrzymany w toku badań materiał hybrydowy wykazywał wysoką porowatość, która zapewniała większą ilość miejsc aktywnych fotokatalitycznie. Ponadto, wykazano, brak tendencji do agregacji nanocząstek tlenku bizmutu, co zapewniło skuteczny kontakt pomiędzy  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{TiO}_2$  po obu stronach heterozłącza. Odmienne podejście do poszerzenia zakresu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego materiału na bazie  $\text{TiO}_2$  zaproponowano w pracy [38], w której autorzy wykorzystali metodę elektrochemicznej redukcji *in situ*, której celem było otrzymanie czarnych nanorurek  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych złotem. Cheng Y. i jego współautorzy otrzymali nanorurki  $\text{TiO}_2$  dekorowane nanocząstkami Au, w celu skutecznego oddzielenia pary elektron-dziura elektronowa i opóźnienia rekombinacji nośników ładunków w trakcie procesu fotokatalizy. W toku badań fotokatalitycznych wykazano, że stopień degradacji rodaminy B w czasie 60 minut wyniósł 82%, w porównaniu do stopnia degradacji RhB z udziałem nanorurek  $\text{TiO}_2$ , których obecność w procesie fotokatalizy pozwoliła na degradację jedynie 46% wyjściowego stężenia RhB z roztworu. Obecność nanocząstek złota na powierzchni nanorurek dwutlenku tytanu pozwoliła także na znaczną redukcję szerokości przerwy energetycznej otrzymanego materiału do wartości 2,83 eV, w porównaniu do wartości wyjściowej niedekorowanych nanorurek równej 3,07 eV, tym samym na przesunięcie krawędzi absorpcji promieniowania w stronę fal dłuższych.

Drugim powszechnie badanym i stosowanym półprzewodnikiem aktywnym fotokatalitycznie jest tlenek cynku, który charakteryzuje się podobnymi własnościami fotokatalitycznymi co dwutlenek tytanu, przy czym wykazano, że w szczególnych przypadkach ZnO wykazywał znacznie lepsze własności fotodegradacji zanieczyszczeń w porównaniu do  $\text{TiO}_2$  [39–41]. Tlenek cynku zyskuje większą popularność wśród badaczy nanostruktur ze względu na prostotę i niskie koszty wytwarzania różnorodnych struktur nanometrycznych, do których zalicza się obecnie nanowłókna [42,43], nanorurki [44], nanodrutki [45], nanokwiatki [46], a także cienkie warstwy o grubościach nieprzekraczających 100 nm [47]. Ponadto, ZnO wykazuje własności bakterio- i wirusobójcze, niską toksyczność, a także biokompatybilność, co wykorzystuje

się także w obszarach biomedycznych, między innymi do wytwarzania nanopowłok ZnO o właściwościach antywirusowych przeciwko wirusowi SARS-CoV-2 [48,49]. Ważną zaletą ZnO w porównaniu do dwutlenku tytanu jest fakt, że tlenek cynku charakteryzuje się prostą przerwą energetyczną równą 3,37 eV w temperaturze pokojowej dla struktury wurcytu, natomiast szerokość przerwy energetycznej  $\text{TiO}_2$  zależy od jego struktury krystalicznej – rutył 3 eV, anataz 3,4 eV i brukit 3,3 eV [50]. Warto nadmienić także, że tlenek cynku wykazuje niemalże 200-krotnie wyższą mobilność elektronów niż dwutlenek tytanu [51] oraz znacznie dłuższą żywotność nośników ładunku, a także niższe koszty wytwarzania nanostruktur w porównaniu do syntezy nanomateriałów na bazie  $\text{TiO}_2$ .

Podobnie, jak w przypadku dwutlenku tytanu, ZnO także charakteryzuje się limitowanym do UV zakresem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, stąd też naukowcy stosują podobne zabiegi i modyfikacje, jak w przypadku dwutlenku tytanu, mające na celu fotowzbudzenie półprzewodnika światłem z zakresu widzialnego. Zhu X. i wsp. zaprezentowali metodę wytwarzania nanokompozytów Ag-ZnO z wykorzystaniem techniki zol-żel, których krawędź absorpcji promieniowania elektromagnetycznego uległa nieznacznemu przesunięciu w stronę fal światła widzialnego w porównaniu do niedomieszkowanego srebrem ZnO. Pomimo nieznacznego wpływu jonów srebra na właściwości optyczne nanokompozytów, zbadana przez autorów aktywność fotokatalityczna w świetle widzialnym wykazała znacznie lepszy stopień degradacji rodaminę B w porównaniu do komercyjnego fotokatalizatora P25. Ponadto, wskazano, że najlepszą aktywność fotokatalityczną wykazała próbka nanokompozytu o zawartości 1% Ag w macierzy tlenku cynku [52]. Innym podejściem pozwalającym na aktywność fotokatalityczną półprzewodnikowego ZnO w świetle widzialnym jest modyfikacja sieci krystalicznej tlenku cynku niemetalami, takimi jak siarka. Autorzy pracy [53] zastosowali metodę hydrotermalną, której efektem były nanocząstki ZnO domieszkowane siarką. Udowodniono, że wraz ze wzrostem zawartości siarki w sieci krystalicznej ZnO, średnia wielkość krystalitów nanocząstek zmalała. Obecność sferycznych nanocząstek S-ZnO o średniej wielkości 20 nm w roztworze rodaminę B pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego umożliwiła całkowitą degradację barwnika, przy czym najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazała próbka o procentowej zawartości siarki w sieci krystalicznej tlenku cynku równej 0,5. Pomimo zastosowania niemetalu, wartość szerokości przerwy energetycznej domieszkowanych nanocząstek 0,5%S-ZnO wyniosła 3,02 eV

w porównaniu do niedomieszkowanych nanocząstek ZnO – 3,33 eV, co wskazuje na przesunięcie krawędzi w stronę fal widzialnych. Zhang Q. i inn. zaproponowali prostą metodę otrzymywania nanokompozytów CeO<sub>2</sub>/ZnO przy wykorzystaniu techniki zol-żel połączonej z procesem kalcynacji. Otrzymany nanomateriał charakteryzował się dużą ilością wakansów tlenowych, których obecność pozwoliła na osiągnięcie wyższego stopnia degradacji rodaminy B z roztworu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, w porównaniu do nanokompozytów o niższym stężeniu luk tlenowych w strukturze. Warto nadmienić także, że wakanse tlenowe w strukturze ZnO odgrywają kluczową rolę, między innymi w przewodnictwie elektrycznym oraz własnościach fotoluminescencyjnych [54].

## 2.2 Nanofotokatalizatory na bazie Ln – ZnO

Ostatnie doniesienia literaturowe w obszarze nanofotokatalizatorów na bazie ZnO aktywowanych światłem widzialnym wzbudzają ogromne zainteresowanie naukowców, głównie ze względu na szereg możliwych korzyści degradacji szkodliwych substancji ze środowiska wodnego wynikających z modyfikacji sieci krystalicznej półprzewodnikowego tlenku cynku. Strategie modyfikacji polegające między innymi na osadzaniu metali szlachetnych, czy tworzeniu kompozytów złożonych z tlenków metali były szeroko badane przez ostatnie lata, jednakże wciąż mają metody osadzania metali szlachetnych mają pewne ograniczenia. Osadzanie cząstek metali szlachetnych na powierzchni nanostruktur ZnO często wymaga kosztownych prekursorów i utleniania osadzonego metalu, co wpływa negatywnie na stabilność strukturalną otrzymywanych materiałów [55]. Można wskazać podobną metodologię, gdzie podejście projektowania kompozytów na bazie ZnO, w których stosuje się inne tlenki metali niż tlenek cynku to proces wieloetapowy, mało wydajny, a dyfuzja zanieczyszczeń pomiędzy składnikami tak utworzonego kompozytu może negatywnie wpływać na określony skład chemiczny i własności optyczne materiału, co może obniżać wydajność fotokatalityczną [56]. Strategia domieszkowania sieci krystalicznej ZnO jonami atomów obcych w relatywnie niskich stężeniach wydaje się być podejściem obiecującym, które zapewniać może absorpcję promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego, a nawet podczerwieni, zwiększenie przewodnictwa i fotoprzewodnictwa domieszkowanych struktur tlenku cynku.

O skutecznym procesie domieszkowania stanowią między innymi podobieństwa chemiczne z jonami sieci macierzystej z punktu widzenia promieni jonowych, stopień utlenienia i liczba koordynacyjna. Przewiduje się, że domieszkowanie sieci krystalicznej ZnO jonami pierwiastków z grupy lantanowców może stać się wszechstronną strategią projektowania własności optycznych tlenku cynku, a w efekcie aktywności fotokatalitycznej półprzewodnika (**Rys. 6**).

58 <b>Ce</b>	59 <b>Pr</b>	60 <b>Nd</b>	61 <b>Pm</b>	62 <b>Sm</b>	63 <b>Eu</b>	64 <b>Gd</b>	65 <b>Tb</b>	66 <b>Dy</b>	67 <b>Ho</b>	68 <b>Er</b>	69 <b>Tm</b>	70 <b>Yb</b>	71 <b>Lu</b>
cer	prazeodym	neodym	promet	samar	europ	gadolin	terb	dysproz	holm	erb	tul	iterb	lutet
140,12	140,91	144,24	145	150,36	151,96	157,25	158,93	162,5	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97

**Rys. 6.** Fragment układu okresowego pierwiastków – grupa lantanowców.

Lantanowce (także: metale ziem rzadkich, z ang. *rare-earth metals*, *REM*) stanowią grupę niezwykłych ze względu na swoje własności pierwiastków. Własność chemiczna wyróżniająca tę grupę metali stanowi odrębna konfiguracja orbitalu f, co może stanowić podstawę dla centrów luminescencyjnych materiałów domieszkowanych, w wyniku przejść elektronowych wewnątrz orbitali f-f lub f-d. Zjawisko to pozwala na wprowadzenie całkiem odmiennych własności widmowych w obszarze promieniowania o dłuższych falach. Jony lantanowców charakteryzują się także całkowicie zapełnionymi powłokami atomowymi  $5s^2$  oraz  $5p^6$ , co zapewnia przejścia elektronowe bezpośrednio z powłok 4f, które obejmują całe widmo słoneczne rozpatrując przejścia optyczne [57]. Kolejną unikalną własnością lantanowców, wynikającą z ich struktury elektronowej i oddzielnych poziomów energii jest emisja promieniowania z zakresu UV lub widzialnego po absorpcji fotonów bliskiej podczerwieni. W procesie tym może nastąpić przekazanie energii promieniowania o dłuższej fali do energii promieniowania krótszej długości fali, co może zostać wykorzystane do wzbudzenia tlenków półprzewodnikowych o stosunkowo szerokiej przerwie energetycznej [58].

Według doniesień literaturowych, sieć krystaliczna wurcytu, odmiany krystalograficznej tlenku cynku stanowi odpowiednią macierz do inkorporacji jonów lantanowców, ze względu na obecność defektów strukturalnych oraz centrów luminescencyjnych [57]. Ponadto, wykazano, że domieszki lantanowców zmieniają własności magnetyczne z diamagnetycznych na ferromagnetyczne, sprzyjają przewodnictwu typu *n*, zwiększają intensywność fotoreakcji i mobilność elektronów w sieci krystalicznej ZnO [59–62]. Domieszkowanie jonami lantanowców struktury tlenku cynku w celu zwiększenia wydajności reakcji fotokatalitycznych opiera się przede



wszystkim na modyfikacji własności optycznych ZnO. Za jedną z najważniejszych cech, a zarówno najlepiej mierzalną przyjmuje się szerokość przerwy energetycznej, czyli zakres energii, w którym nie istnieją żadne stany elektronowe. Innymi słowy jest to różnica energii pomiędzy górną granicą pasma walencyjnego w elektronicznej strukturze pasmowej półprzewodników, a dołem pasma przewodnictwa. Różnica ta stanowi wartość energii potrzebnej do przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, w celu przewodzenia prądu elektrycznego. Wykazano, że rola domieszek lantanowców w sieci ZnO jest niezwykle istotna i obejmuje szereg zjawisk, do których zalicza się wytworzenie dodatkowych poziomów energii pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodzenia struktury pasmowej tlenku cynku. To w efekcie prowadzi do przejść charakteryzujących się niskimi energiami i indukuje absorpcję światła z zakresu widzialnego przez domieszkowane materiały ZnO [63]. Dodatkowo, proces podstawienia jonów lantanowców do sieci krystalicznej ZnO zwiększa intensywność absorpcji promieniowania UV przez otrzymany materiał hybrydowy i co najważniejsze, przesunęła absorpcję w paśmie wzbronionym ZnO w kierunku obszarów o większej długości fali elektromagnetycznej. Zjawisko to nazywane przesunięciem ku czerwieni (z ang. „*red-shift*”) może wynikać między innymi z dyskretnych pustych poziomów energii poniżej pasma przewodnictwa ZnO, co w efekcie prowadzi do absorpcji światła widzialnego poprzez przejścia elektronowe zachodzące pomiędzy pasmem walencyjnym, a utworzonymi dyskretnymi poziomami [64].

W ostatniej dekadzie naukowcy podjęli próby wytwarzania nanofotokatalizatorów na bazie tlenku cynku domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich, których wydajność reakcji fotokatalitycznych była wyższa w porównaniu do aktywności fotokatalitycznej czystego ZnO, a niejednokrotnie także komercyjnego fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> (**Tab. 2**). Rola domieszek w postaci jonów lantanowców pozostaje niewątpliwie bardzo istotna przy projektowaniu wysoce efektywnych, absorbujących promieniowanie widzialne, niskich kosztowo nanofotokatalizatorów.

**Tab. 2.** Aktywność fotokatalityczna wybranych nanomateriałów na bazie Ln-ZnO.

Fotokatalizator	Metoda wytwarzania	E <sub>g</sub> [eV]	Źródło światła	Materiał degradowany	Stężenie materiału degradowanego	Stopień degradacji / czas	Ilość fotokatalizatora	Ref.
cienkie warstwy Eu-ZnO	technika zol-żel	3,27	UV	błękit metylenowy	15 mg/L	70% / 300 min	b.d.	[57]
nanocząstki Eu-ZnO	metoda współstrącania	3,23	UV	rodamina B	4 ppm	100% / 50 min	20 mg	[62]
struktury Eu-ZnO	metoda hydrotermalna	b.d.	słoneczne	fenol	b.d.	92,1% / 60 min	b.d.	[65]
nanopręty Ce-ZnO	metoda hydrotermalna	3,10	UV	oranż metylowy	10 ppm	100% / < 50 min	b.d.	[66]
nanocząstki Gd-ZnO	metoda współstrącania	3,07	widzialne	błękit metylenowy	10 mg/L	93% / 90 min	25 mg/75 ml	[67]
nanocząstki Gd-ZnO	metoda współstrącania	3,35	UV	oranż metylowy	16 ppm	> 90% / 90 min	100 mg/250 ml	[68]
Pr-ZnO	metoda współstrącania	3,00	UV	Basic Red 51	100 mg/L	100% / 240 min	0,3 g/100 ml	[69]
nanocząstki Eu-ZnO	metoda soft-solution	3,28	UV	oranż metylowy	b.d.	90% / 180 min	5 mg/l	[70]
mikrostruktury Ce-ZnO	metoda chemiczna	3,02	UV	błękit metylenowy	10 mg/L	96,11% / 140 min	40 mg/100 ml	[71]
mikrostruktury Ce-ZnO	mineralizacja na mokro	3,08	słoneczne	rodamina B oraz fenol	25 mg/L oraz 20 mg/L	89,5% / 75 min oraz 84% / 120 min	50 mg/50 ml	[72]
mikro/nanosfery Eu-ZnO	metoda chemiczna	3,18	słoneczne	fenol	20 mg/L	97,3% / 30 min	100 mg/100 ml	[64]
nanostruktury Sm-ZnO	metoda chemiczna	3,26	widzialne	2,4-DCP	20 mg/L	98,5% / 180 min	100 mg/100 ml	[73]

nanocząstki La-ZnO	metoda współstrącania	2,94	widzialne	paracetamol	100 mg/L	99% / 180 min	0,1 g/100 ml	[74]
nanostruktury Ce-ZnO	metoda współstrącania	3,16	UV	lewofloksacyna	5 mg/L	> 99% / 240 min	1 g/1000 ml	[75]
mikrostruktury Er-ZnO	metoda hydrotermalna	3,10	widzialne	kwas winowy	20 mg/L	~50% / 400 min	0,1 g/200 ml	[76]
nanocząstki Er-ZnO	zielona synteza	3,25	UV	błękit metylenowy, eozyna żółta, ibuprofen	10 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L	99,77% / 120 min, 81,23% / 120 min, 52,3% / 120 min	0,5 g/L/100 ml	[77]
nanokryształy Er-ZnO	technika zol-żel	3,01	słoneczne	błękit tymolowy	50 ppm	100% / 5 h	150 mg/100 ml	[78]
nanokryształy Sm-ZnO	technika zol-żel	3,23	słoneczne	rodamina B	$5 \times 10^{-6}$ M	100% / 80 min	10 mg/40 ml	[79]
nanopręty Tb-ZnO	metoda solwotermalna	3,26	widzialne	rodamina B	20 mg/L	83,93% / 120 min	30 mg / 50 ml	[80]
nanoproszek Tb-ZnO	reakcja solid- state	3,188	UV + widzialne	błękit metylenowy	0,2 mg	48,02% / 30 min	b.d.	[81]
nanoproszek Sm-ZnO	metoda współstrącania	3,01	UV	Remazol Red	$5 \times 10^{-5}$ M	20,34% / 30 min	0,1 g / 100 ml	[82]
nanoproszek Eu-ZnO	metoda współstrącania	3,03	UV	Remazol Red	$5 \times 10^{-5}$ M	22,67% / 30 min	0,1 g / 100 ml	[82]
nanoproszek Gd-ZnO	metoda współstrącania	3,00	UV	Remazol Red	$5 \times 10^{-5}$ M	27,60% / 30 min	0,1 g / 100 ml	[82]
nanowarstwy Er-ZnO	metoda szablonu	2,50	widzialne	uran	200 mg/L	96,1% / 10 min	5 mg / 20 ml	[83]

\*b.d. – brak danych.

### **2.3 Elektroprądzenie, jako metoda wytwarzania funkcjonalnych nanomateriałów jednowymiarowych**

Jak już wspomniano wcześniej, ogromna popularność nanomateriałów wynika przede wszystkim z ich unikalnych właściwości. Dobry fotokatalizator powinien charakteryzować się brakiem toksyczności, wysoką stabilnością i fotoaktywnością, a przede wszystkim proces jego wytwarzania powinien pozostawać niedrogi zarówno na poziomie badań podstawowych, jak i produkcji wielkoskalowej. Poza wymienionymi powyżej wymaganiami stawianymi idealnym fotokatalizatorom, na uwagę naukowców zajmujących się projektowaniem i wdrażaniem nanomateriałów do obszarów fotokatalizy, zasługują właściwości materiałowe. Do najważniejszych zaliczamy właściwości powierzchniowe, w tym wolne wiązania, czy porowatość powierzchni, stopień krystaliczności materiału oraz powierzchnię właściwą zapewniającą odpowiednią liczbę aktywnych centrów fotokatalitycznych. Stąd też materiały nanometryczne stanowią grupę materiałową, która odgrywa kluczową rolę w procesie projektowania aktywnych fotokatalitycznie struktur [28].

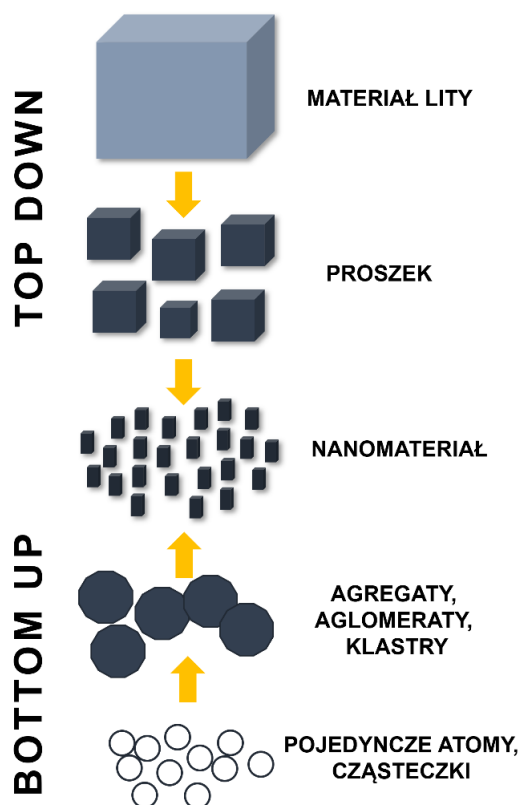
Zgodnie z najnowszą definicją Komisji Europejskiej z 2022 roku (2022/C 229/01), zmieniającą Zalecenie 2011/696/UE nanomateriały zostały określone, jako „naturalne, przypadkowe lub celowo wytworzone materiały składające się z cząstek stałych, które występują samodzielnie lub jako możliwe do zidentyfikowania cząstki składowe w agregatach lub aglomeratach, przy czym 50% lub więcej tych cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości spełnia co najmniej jeden warunek:

- a) jeden lub więcej wymiarów zewnętrznych cząstki mieści się w zakresie wielkości od 1 do 100 nm,
- b) cząstka ma wydłużony kształt, taki jak pręt, włókno lub rurka, gdzie dwa wymiary zewnętrzne są mniejsze niż 1 nm, a drugi wymiar jest większy niż 100 nm,
- c) cząstka ma kształt płytkowy, gdzie jeden wymiar zewnętrzny jest mniejszy niż 1 nm, a drugi większy niż 100 nm” [84].

Nanomateriały ze względu na wymiarowość umownie dzieli się na cztery grupy. Pierwsza grupa obejmuje nanomateriały zerowymiarowe (0D), do których zaliczamy kropki kwantowe i nanocząstki. Do drugiej grupy należą nanomateriały jednowymiarowe (1D), takie jak nanodrut, nanopręty, czy nanowłókna. Cienkie warstwy o grubości nieprzekraczającej 100 nm, czy grafen zalicza się do grupy nanomateriałów

dwuwymiarowych (2D). Natomiast wszystkie materiały złożone z krystalicznych faz i domen o wymiarach nanometrycznych lub nanokompozyty wzmacniane nanocząstkami należą do grupy nanomateriałów trójwymiarowych (3D) [85].

Zarówno liczba prac naukowych, jak i mnogość metod wytwarzania nanomateriałów osiągnęła niespotykaną dotąd w przypadku innych grup materiałowych skalę. Jednakże, aby poprawnie sklasyfikować każdą metodę otrzymywania nanostrukturalnych materiałów wprowadzono dwie grupy opisujące stosowane przez naukowców podejście w konkretnej metodzie (**Rys. 7**).



**Rys. 7.** Dwa podejścia wytwarzania materiałów nanostrukturalnych.

Pierwsza grupa to podejście „top down”, czyli „z góry do dołu”, w którym materiały konwencjonalne, makroskalowe dzieli się lub rozdrabnia w celu wytworzenia nanomateriałów. Głównymi przedstawicielami metod tej grupy są przede wszystkim procesy mielenia wysokoenergetycznego [86], ablacja laserowa [87], trawienie [88], czy napylenie [89]. W drugim podejściu, „bottom up” sklasyfikowano wszystkie metody wytwarzania, w których „buduje się z dołu do góry” od pojedynczych atomów i cząstek aż do ostatecznego materiału nanostrukturalnego. Do tej grupy zalicza się wszystkie chemiczne metody wytwarzania nanomateriałów [72–76], technikę zol-żel [78,79],

zieloną syntezę z wykorzystaniem naturalnych substratów [77,90], chemiczne osadzanie z fazy gazowej [91], a także pyrolizę laserową [92].

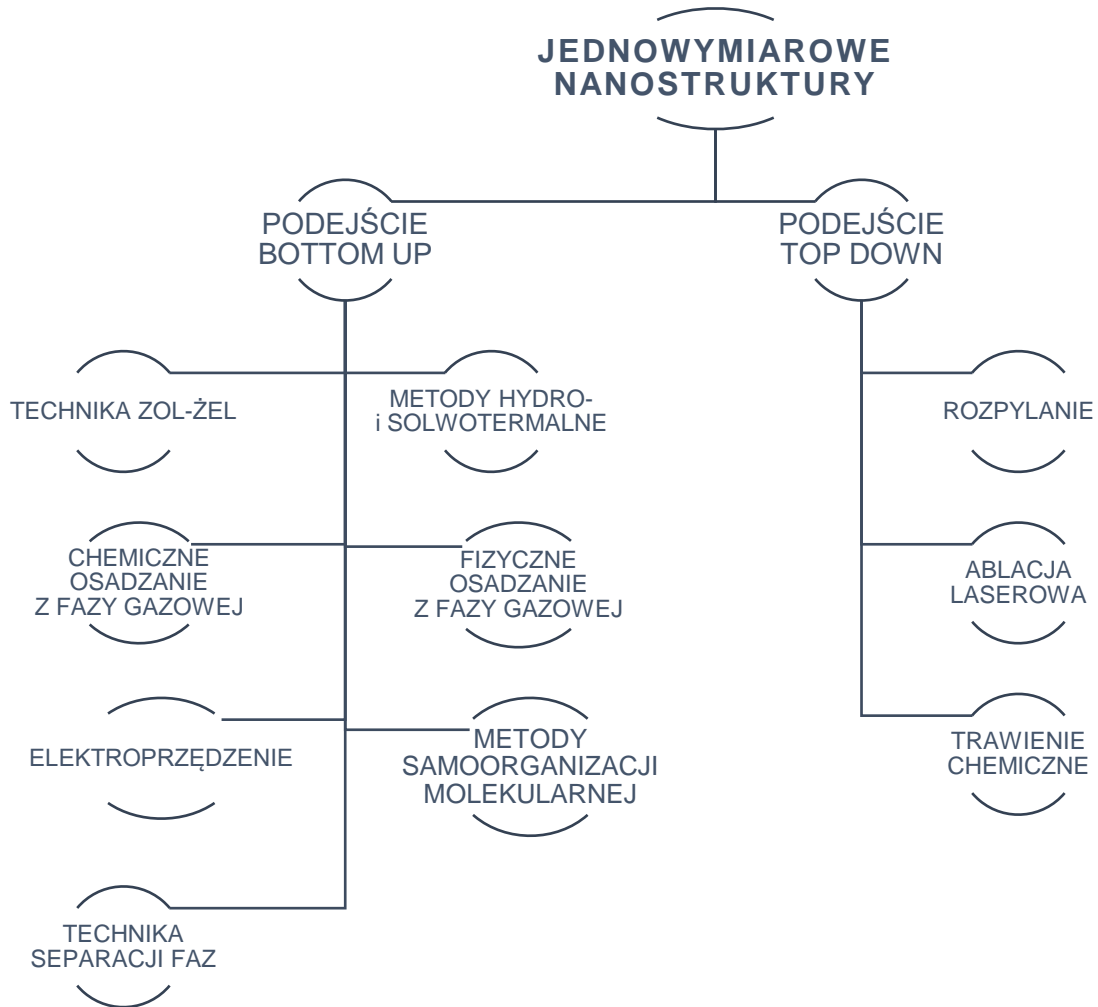
Biorąc pod uwagę opisane powyżej własności fotokatalizatorów o wysokiej efektywności i fotoaktywności należy mieć na uwadze zarówno ich morfologię, jak i metody syntezy. Spośród wszystkich grup klasyfikacji wymiarowości nanomateriałów na szczególną uwagę zasługują nanomateriały jednowymiarowe (z ang. *one-dimensional nanomaterials*, 1D). Jednowymiarowe nanostruktury cechują się fascynującymi z punktu widzenia mechaniki kwantowej zjawiskami wynikającymi z ich unikalnej geometrii i efektów kwantowych. Zamknięcie jednego z wymiarów nanostruktur 1D wzdłuż jednej osi prowadzi do zjawisk mechaniki kwantowej, takich jak uwięzienie kwantowe oraz kwantyzacja funkcji falowej elektronów, które znacząco wpływają na ich własności elektryczne i optyczne. Do najważniejszych zjawisk charakteryzujących te nanomateriały należą zależne od rozmiaru przerwy wzbronione i dyskretne poziomy energii. Co więcej, ich wysokie współczynniki proporcji i duże stosunki powierzchni do objętości ułatwiają polepszone interakcje z otaczającym środowiskiem, co czyni je idealnymi kandydatami do zastosowań w wykrywaniu różnych substancji np. w sensorach chemicznych, celowanemu dostarczaniu leków oraz oczyszczaniu środowisk wodnych. Ponadto, możliwe jest precyzyjne projektowanie ich wymiarów, składu chemicznego i właściwości powierzchni, co pozwala na dostosowanie ich własności do konkretnych zastosowań w różnych dziedzinach [93–97].

Metody syntezy jednowymiarowych nanostruktur obejmują różnorodne techniki, z których każda oferuje unikalne możliwości kontroli wymiarów, składu chemicznego i właściwości nanomateriałów (**Rys. 8**). Metody, takie jak chemiczne (CVD) i fizyczne (PVD) osadzanie z fazy gazowej są szeroko stosowane od wielu lat ze względu na ich zdolność do wytwarzania wysokiej jakości nanostruktur z precyzyjną kontrolą wymiarów i krystaliczności. Metoda CVD polega na reakcji chemicznej gazów prekursorowych na podłożu w odpowiednich warunkach temperatury i ciśnienia, co prowadzi do osadzenia materiału w postaci nanowłókien, nanorurek lub innych jednowymiarowych struktur. Kluczową zaletą metody CVD jest możliwość precyzyjnej kontroli morfologii nanostruktur poprzez dostosowanie parametrów procesu, takich jak temperatura, ciśnienie, stosunek gazów prekursorowych oraz czas reakcji. W procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej stosuje się gazowe prekursory zawierające pierwiastki chemiczne, z których ma zostać wytworzony materiał nanostrukturalny. Te gazowe

prekursory są doprowadzane do reakcji ze specjalnym podłożem, gdzie zachodzi ich rozkład termiczny lub chemiczny prowadzący do powstania atomów i cząsteczek odkładających się na powierzchni podłoża i tworzących jednowymiarowy nanomateriał. Zespół badawczy pod kierownictwem Zexing Xue zaproponował metodę chemicznego osadzania z fazy gazowej do otrzymywania nanowłókien węglowych w zastosowaniach do magazynowania jonów sodowych. Na podstawie badań morfologii wykazano, że otrzymane nanostruktury jednowymiarowe składały się ze spiralnych i liniowych struktur o średnicach, odpowiednio 50-80 nm oraz 90-140 nm. Wydajność magazynowania jonów Na wyniosła niemalże 88% i charakteryzowała się tolerancją szybkiego ładowania/rozładowania, którą przypisano strukturze amorficznej, dużej powierzchni kontaktu materiałów aktywnych z elektrolitem oraz skróconej odległości dyfuzji jonów sodu [98]. W innej pracy [99] autorzy zastosowali jednoetapową metodę wzrostu CVD hybrydowych nanoprętów ZnO/SnO<sub>2</sub> na podłożu ceramicznym. Badania morfologii z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej pozwoliły na identyfikację hierarchicznych struktur nanoprętów tlenku cynku na podłożu tlenku cyny. Otrzymane nanostruktury zbadano pod kątem zastosowania jako czujnik gazu NO<sub>2</sub> i wykazały one wysoką selektywność do 50 ppm tlenku azotu - 370% w optymalnej temperaturze.

W przeciwieństwie do CVD, w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej wykorzystuje się materiał wyjściowy, najczęściej w postaci stałej lub ciekłej, podgrzewany do wysokiej temperatury, co powoduje jego sublimację lub parowanie. Następnie pary materiału są kondensowane na powierzchni podłoża tworząc warstwę materiału nanostrukturalnego. Techniki PVD cenione są przez naukowców za zdolność do produkcji wysokiej czystości materiałów nanokrystalicznych oraz za precyzyjną kontrolę grubości warstwy. Jest to również stosunkowo prosta metoda, co sprawia, że jest szeroko stosowana w przemyśle mikroelektronicznym i nanotechnologicznym. W obu metodach CVD i PVD, kluczowym dla uzyskania wysokiej jakości jednowymiarowych nanomateriałów jest precyzyjna kontrola procesu i eliminacja zanieczyszczeń. W zastosowanym przez Nawaf Al.-Aisae i wsp. podejściu otrzymywania heterostruktur jednowymiarowych WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z wykorzystaniem fizycznego osadzania z fazy gazowej przy pomocy rozpylania magnetronowego zaprezentowano metodę kontroli wzrostu nanoprętów poprzez wykorzystanie cienkiej warstwy Fe o grubości 70 nm, kąta osadzania równego 70° oraz temperaturę wypalania równą 500°C. Otrzymane heterostruktury jednowymiarowe wykazały 5-krotnie wyższe

wartości PEC w porównaniu do niedomieszkowanego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0,588 \text{ mA/cm}^2$  vs.  $0,122 \text{ mA/cm}^2$ ) [100].



**Rys. 8.** Wybrane metody syntezy jednowymiarowych nanostruktur.

Jedną z najpowszechniej stosowanych metod wytwarzania jest technika zol-żel. Stanowi ona także najczęściej początkowe i podstawowe etapy syntezy stosowane w innych metodach otrzymywania nanostruktur jednowymiarowych. Jest to metoda chemicznej syntezy materiałów, w której ciekłe prekursory, zazwyczaj sole metali lub związki organiczne, przechodzą przez proces żelowania, prowadzący do utworzenia sieciowej struktury żelowej. Następnie, w procesie utwardzania, żel może zostać przekształcony w materiał stały ceramiczny lub szklany. Na proces zol-żel składa się kilka etapów, z których pierwszy obejmuje przygotowanie roztworów prekursorów poprzez rozpuszczenie ich w odpowiednich rozpuszczalnikach lub mieszanie rozpuszczalników. W drugim etapie dochodzi do żelowania roztworu prekursorów, czyli przekształcenia go z płynnej fazy w fazę żelu. Proces ten inicjowany jest przez



zmianę warunków chemicznych, takich jak pH, temperatura lub dodatek odpowiednich reagentów. Efektem tego etapu jest trójwymiarowa sieć żelu, składająca się z połączonych ze sobą prekursorów. W trzecim etapie dochodzi do starzenia żelu, czyli pozostawienia go w stabilnych warunkach i umożliwienie dalszego przekształcania się żelu i reorganizacji struktury wewnętrznej. W końcowym etapie żel przekształcany jest w materiał stały – ceramiczny lub szklany. Efekt ten można osiągnąć w procesie termicznym, np. spiekanie lub wypalanie, bądź chemicznym np. reakcję hydrolizy i kondensacji. W etapie tym dochodzi do końcowej reorganizacji struktury i usuwania resztek rozpuszczalnika [101–104].

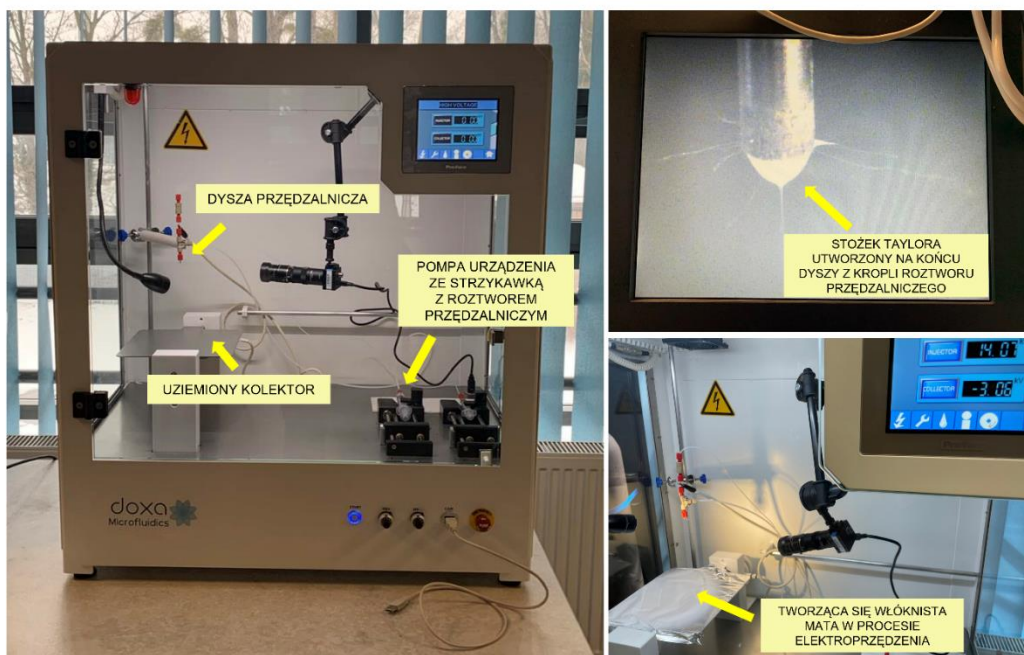
Do istotnych zalet syntezy nanostruktur jednowymiarowych zaliczyć należy, poza precyzyjnymi zdolnościami projektowania własności i morfologii nanomateriałów, możliwości skalowania procesu wytwarzania. Jedną z metod, która zyskała na popularności w ostatnich dekadach jest elektroprzędzenie (z ang. *electrospinning*, ES) będące metodą wytwarzania jednowymiarowych nanomateriałów wykorzystującą podejście bottom up<sup>1</sup>, w którym ze stopionych polimerów lub roztworów przędzalniczych zawierających prekursor ceramiczne, polimery i odpowiednie rozpuszczalniki pod wpływem pola elektrostatycznego formowane są mikro- i nanowłókna. Metoda ES jest unikalnym podejściem wykorzystującym siły elektrostatyczne do wytwarzania drobnych włókien o znacznie zwiększonej powierzchni właściwej w porównaniu do włókien otrzymywanych w konwencjonalny sposób. Do najważniejszych zalet elektroprzędzenia należą przede wszystkim możliwość przeprowadzenia procesu w temperaturze pokojowej, przy normalnych wartościach ciśnienia atmosferycznego i brak konieczności stosowania gazów ochronnych. Niezbędnymi elementami każdego układu metody elektroprzędzenia są źródło wysokiego napięcia generujące prąd stały o napięciu do kilkudziesięciu kV, dysza przędzalnicza oraz uziemiony kolektor w postaci np. płyty lub obrotowego walca, na który osadzone są włókna (**Rys. 9**).

Pierwszym etapem procesu elektroprzędzenia jest przygotowanie roztworu przędzalniczego, w zależności od materiału finalnego przygotowuje się roztwory polimerowe lub roztwory będące mieszaniną polimerów i prekursorów najczęściej

---

<sup>1</sup> Pomimo tego, że elektroprzędzenie jest opisywane jako podejście bottom up z powodu tworzenia nanowłókien i mikrowłókien z prekursorów molekularnych, naukowcy postrzegają je czasem także jako podejście top down, w zależności od kontekstu. W podejściu top down nanomateriały wytwarzane są z większych skal, stąd też elektroprzędzenie postrzegane jest przez niektórych, jako metoda manipulowania makro- i mezoskopowymi roztworami i stopami polimerowymi w celu generowania struktur nanometrycznych.

w postaci soli metali. Wszystkie substraty rozpuszcza się w odpowiednich rozpuszczalnikach i przygotowane roztwory poddaje się mieszaniu, zwykle z wykorzystaniem mieszadeł magnetycznych. W szczególnych przypadkach roztwory podgrzewa się, aby przyspieszyć proces mieszania. Następnie otrzymane roztwory przedzalnice umieszcza się w dedykowanych strzykawkach i pompach lub bezpośrednio w dyszy urządzenia. Główny proces rozpoczyna się w momencie podłączenia wysokiego napięcia prądu stałego o zadanym napięciu (zwykle z przedziału kilku do kilkudziesięciu kilowolt), które zależy od zastosowanych substratów roztworu oraz pożądanej morfologii finalnego materiału. W momencie znalezienia się kropli roztworu przedzalniczego w polu elektrostatycznym wytworzonym pomiędzy dyszą i kolektorem, kropla ta ulega rozciągnięciu i wydłużeniu, dzięki naładowaniu elektrycznemu cząsteczek polimeru (tzw. stożek Taylora).



**Rys. 9.** Urządzenie DOXA Microfluidics wraz z zaznaczonymi najważniejszymi elementami układu elektroprzędzenia [zdjęcia i opracowanie własne].

W kolejnym etapie roztwór wydostający się przez dyszę ulega dalszemu wydłużaniu, aż do momentu utworzenia cienkich włókien, które kierowane są w stronę kolektora, gdzie ostatecznie ulegają zestaleniu. W trakcie rozciągania kropli roztworu ma również miejsce odparowanie większości cieczy, w tym rozpuszczalników użytych do przygotowania roztworów przedzalnicznych. Tak otrzymane włókna mogą zostać poddane końcowej obróbce np. termicznej, w celu otrzymania nanostruktur ceramicznych

lub pozostawione w swojej finalnej formie, jako włókna polimerowe lub kompozytowe, w zależności od zastosowania.

Na ostateczną morfologię i strukturę otrzymywanych włókien wpływ mają parametry procesu, takie jak odległość dyszy od kolektora, napięcie prądu, lepkość roztworu, średnica dyszy, kształt kolektora m.in. kolektory płaskie, bębnowe, siatkowe, w formie rotacyjnego dysku, wieloelementowe złożone z wielu dysz przedziałniczych, a także prędkość podawania roztworu (**Rys. 10**).

<b>LEPKOŚĆ ROZTWORU</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zbyt niska lepkość powoduje powstawanie koralików - defektów strukturalnych, a także brak formacji włókien.</li> <li>• Zbyt wysoka lepkość generuje wyższe wartości średnic włókien.</li> </ul>
<b>STĘŻENIE POLIMERU</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Im niższe stężenie polimeru w roztworze, tym niższe średnice otrzymywanych włókien.</li> <li>• Za niskie stężenie polimeru powoduje niedostateczną lepkość roztworu, co wpływa negatywnie na morfologię włókien.</li> </ul>
<b>MASA CZĄSTECZKOWA POLIMERU</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Im wyższa masa cząsteczkowa polimerów, tym mniejsza ilość koralików w strukturze powstających włókien.</li> </ul>
<b>PRZEWODNOŚĆ ROZTWORU</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wzrost przewodności roztworu powoduje otrzymywanie włókien o niższych wartościach średnic.</li> </ul>
<b>NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Za wysokie wartości napięcia powierzchniowe roztworu mogą powodować niestabilność rozciąganej kropli roztworu przedziałniczego.</li> </ul>

**Rys. 10.** Wybrane parametry roztworu przedziałniczego i ich wpływ na morfologię włókien.

Zadane napięcie prądu w trakcie procesu ES jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o morfologii włókien. Zwiększenie wartości napięcia powoduje bowiem redukcję średnic otrzymywanych jednowymiarowych nanostruktur, co odpowiada za możliwości kontroli średnic aż do wymiarów nanometrycznych. Odległość dyszy od kolektora musi zostać dobrana eksperymentalnie w toku badań do wartości optymalnej dla każdorazowo umieszczanego roztworu przedziałniczego, gdyż zbyt wysoka lub zbyt niska odległość może powodować tworzenie się niepożądanych zgrubień i koralików w objętości włókien. Prędkość podawania roztworu przedziałniczego przez dyszę jest wprost proporcjonalna do średnic włókien otrzymywanych w trakcie procesu elektroprzędzenia, co oznacza, że przy redukcji prędkości przepływu roztworu, średnice tworzonych włókien również ulegają redukcji [105].

Proces elektroprzędzenia jest stosunkowo starą techniką, już w 1897 roku zjawisko wykorzystywane w tej metodzie zostało zaobserwowane przez Rayleigha, następnie 17 lat później szczegółowo zbadane przez Zeleny'ego [106], aby ostatecznie w roku 1934 zostać opatentowane przez Formhals'a [107]. Dopiero 60 lat po pierwszym patencie dotyczącym aparatury do wytwarzania włókien polimerowych przy użyciu siły elektrostatycznej wprowadzono termin „elektroprzędzenie”, który bezpośrednio odnosi się do przędzenia elektrostatycznego. Spore zainteresowanie naukowców metoda elektroprzędzenia zyskuje od lat 80. XX wieku, co bezpośrednio wiąże się z ogromnym rozwojem branży nanotechnologicznej i możliwością produkcji włókien o nanometrycznych średnicach. Na świecie zarówno naukowcy w instytutach badawczych i uczelniach, ale także firmy i przedsiębiorstwa wykorzystują technikę elektroprzędzenia, w celu wytwarzania włóknistych nanomateriałów do różnorodnych zastosowań (**Tab. 3**).

**Tab. 3.** Przedsiębiorstwa zajmujące się wytwarzaniem nanowłókien z wykorzystaniem metody elektroprzędzenia.

Nazwa przedsiębiorstwa	Główna siedziba	Branża
The Electrospinning Company	Wielka Brytania	Biomedyczna
VIVOLTA	Niderlandy	Medyczna
The Stellenbosch Nanofiber Company	Republika Południowej Afryki	Współpraca R&D, Filtracja, Elektronika, Medyczna, Sensory
Matregenix	Stany Zjednoczone Ameryki	Biomedyczna, Filtracja, Obronna, Elektronika
ST1 CO., LTD	Korea Południowa	Biomedyczna
Radical Nanofibers	Wielka Brytania	Odzież ochronna
Biostage	Stany Zjednoczone Ameryki	Biomedyczna
Corryn Biotechnologies	Wielka Brytania	Biomedyczna
TruSpin Nanomaterial Innovation	Wielka Brytania	Dostosowane pod klienta
Nanomedic	Izrael	Medyczna
Silk Biomaterials	Włochy	Biomedyczna

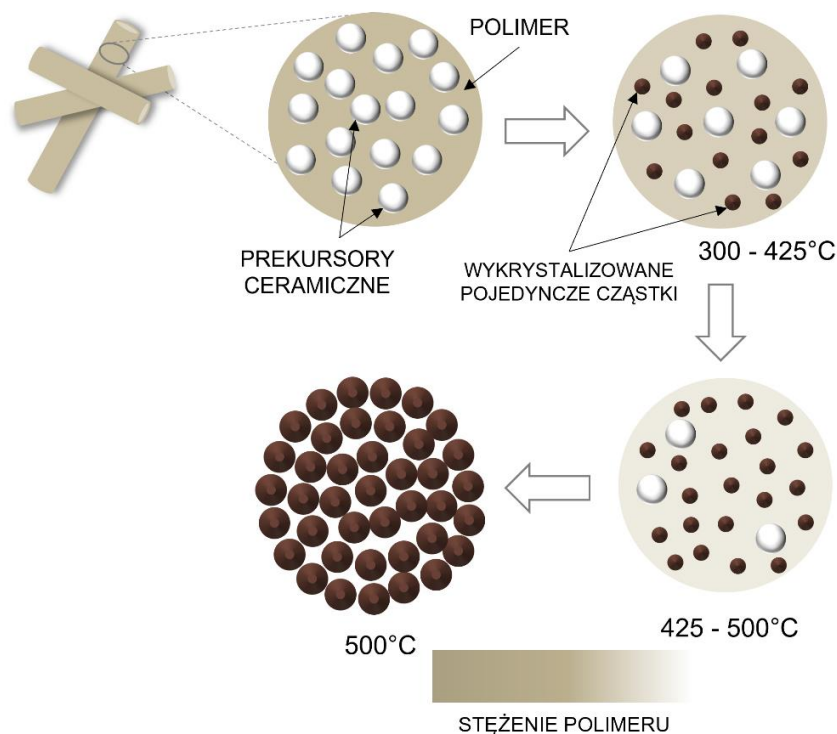
Ciekawym przykładem jest włoska firma z branży technologii medycznych Silk Biomaterials, która opracowuje wszczepialne produkty medycyny regeneracyjnej, wykorzystujące fibroiny jedwabiu w celu polepszenia endogennej naprawy ludzkich tkanek miękkich. Główną misją firmy jest wytwarzanie włókien jedwabnych o wysokiej czystości przez cały proces produkcji.

Metoda elektroprzędzenia oferuje możliwości kontroli nad każdym etapem procesu, w tym nad składem chemicznym, morfologią otrzymywanych mikro- i nanowłókien, podłożem, kierunkiem ułożenia włóknistych mat, a także ilością wytwarzanego materiału. Umiejętne dostosowanie parametrów procesu ES, gwarantuje wytwarzanie jednowymiarowych nanostruktur o pożądanym składzie chemicznym i właściwościach. Niewątpliwie są to wyróżniające się zalety przędzenia w polu elektrostatycznym, które stanowią o szerokim spektrum możliwości aplikacyjnych.

Zależnie od wybranego zastosowania, w procesie elektroprzędzenia można otrzymywać włókniste maty o pożądanym składzie chemicznym. Najbardziej popularne i pierwotnie wytwarzane są włókna polimerowe, których główną składową jest materiał polimerowy. Drugim rodzajem są włókna ceramiczne, których roztwory przędzalnicze przygotowuje się z wykorzystaniem techniki zol-żel, a więc głównym substratem reakcji jest sól metalu oraz rozpuszczalnik, do których dodaje się wybrany materiał polimerowy. Końcowym etapem wytwarzania ceramicznych nanostruktur jednowymiarowych jest kalcynacja w wysokich temperaturach, której celem jest proces krystalizacji prekursora i utworzenie krystalicznych materiałów ceramicznych. Pomimo tego, że polimer ulega degradacji w trakcie obróbki termicznej, jest niezwykle kluczowym substratem zapewniającym odpowiednią lepkość roztworu przędzalniczego oraz formującym ostateczny kształt struktur włóknistych w trakcie elektroprzędzenia. Grupę pośrednią stanowią włókna kompozytowe, które mogą przyjmować formę włókien polimerowych wzmocnianych innymi strukturami np. nanocząstkami, nanodrutami, włókien hybrydowych np. nanowłókna PVP/PVDF oraz innych.

Największe zainteresowanie naukowców zyskały jednowymiarowe nanostruktury ceramiczne wytwarzane w procesie elektroprzędzenia, których cechą wyróżniającą jest możliwość zachowania właściwości konwencjonalnego materiału ceramicznego, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej porowatości, niskiej gęstości, wysokiego stosunku objętości do powierzchni oraz wysokiego współczynnika kształtu nanowłókien [108]. Opisana wcześniej metoda przygotowania roztworów przędzalniczych, w celu wytwarzania ceramicznych nanowłókien opiera się na zastosowaniu odpowiednich soli metali, materiału polimerowego oraz rozpuszczalników, które następnie miesza się i poddaje procesowi elektroprzędzenia. Gotowe włókniste maty umieszcza się w piecu i kalcynuje się w odpowiedniej temperaturze, przeważnie wynoszącej powyżej 400°C. Celem tego etapu jest krystalizacja materiału ceramicznego z soli metalu, odparowanie resztek rozpuszczalnika, a także degradacja termiczna materiału polimerowego

z włókien. W efekcie otrzymywane są krystaliczne nanostruktury o charakterystycznym kształcie włókna (**Rys. 11**) [109–113].

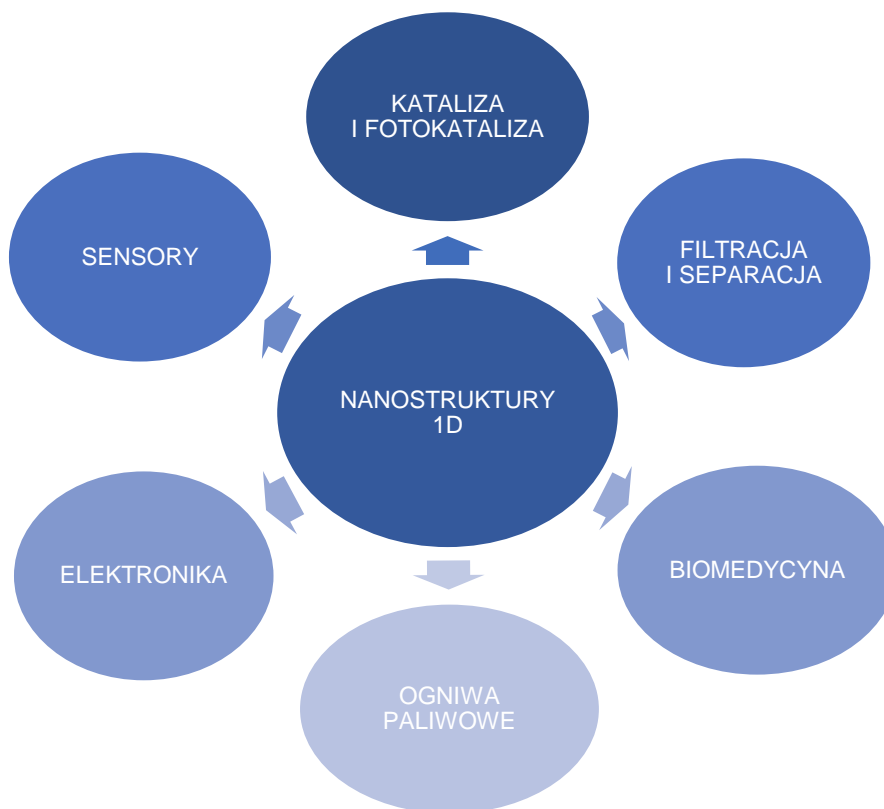


**Rys. 11.** Schemat powstawania ceramicznych elektroprzędzonych nanowłókien w trakcie obróbki termicznej [opracowanie własne].

Ceramiczne nanomateriały jednowymiarowe z biegiem lat zyskują coraz większą popularność wśród naukowców na całym świecie. Świadczyć o tym może fakt mnogości publikacji w tym temacie, ale także stale rozwijane możliwości aplikacyjne tej grupy materiałów. Ze względu na swoje unikatowe własności, jednowymiarowe nanowłókna ceramiczne mogą znaleźć zastosowanie w procesach katalizy i fotokatalizy, w zastosowaniach biomedycznych, jako ogniwa paliwowe, jako wydajne sensory wykrywające niebezpieczne substancje, w procesach filtracyjnych i separacyjnych, a także w przemyśle elektronicznym (**Rys. 12**) [114].

Biomedyczne zastosowania każdego rodzaju materiału wydają się być priorytetem w wielu ośrodkach naukowych. Nie inaczej jest w przypadku ceramicznych nanowłókien wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia, które mogą stanowić podstawę do wytwarzania włóknistych rusztowań wysoce pożądanym w opatrunkach na rany, dostarczaniu leków, czy inżynierii tkankowej. Ponadto, wysoce porowata struktura, wysoka wytrzymałość mechaniczna, biodegradowalność i biokompatybilność sprawiają,

że elektroprzędzone włókniste maty stają się optymalnym mikrośrodowiskiem dla proliferacji, migracji i różnicowania komórek w tkankach gospodarza. W pracy Wang L. i inn. otrzymano elastyczne włókniste maty  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Er}_2\text{O}_3$ , które mogą z powodzeniem zostać wykorzystane w dziedzinie inżynierii tkanki kostnej wykazując korzystną aktywność mineralizacyjną. Ponadto, dodatek jonów erbu w otrzymanym włóknistym kompozycie przyczynił się do emisji światła o barwie zielonej i podczerwonej, co znacząco wpływa na możliwości znakowania biologicznego w tkankach gospodarza. W innym badaniu, autorzy pracy zbadali także stopień biokompatybilności kompozytu poprzez analizę proliferacji komórek na powierzchni włóknistych mat, które wykazało, że dodatek jonów erbu znacząco polepsza właściwości biologiczne kompozytu [115].



**Rys. 12.** Wybrane zastosowania elektroprzędzonych ceramicznych nanowłókien [opracowanie własne].

W innej pracy [116] naukowcy wytworzyli kompozyty dentystyczne o matrycy 11,6% BisGMA - 11,6% EBPADMA - 5,8% HDDMA wzmocnione różnymi stężeniami ceramicznych nanowłókien o średnicach z zakresu od 100 do 300 nm:  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  oraz  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , w celu zbadania wpływu wypełniaczy na właściwości mechaniczne kompozytów. Szeroka analiza wykazała, że dodatek ceramicznych nanowłókien



o stężeniu 2,5% i 5% znacząco zwiększa wytrzymałość na zginanie i odporność na pękanie kompozytów dentystycznych. Innym przykładem aplikacyjnym ceramicznych elektroprzędzonych nanowłókien jest stosowanie włóknistych materiałów, jako nośniki leków do celowanego uwalniania ich w organizmie. Zespół badawczy pod kierownictwem Shiao-Wen Tsai otrzymywał porowate kompozytowe nanowłókna HAp-CaO w procesie elektroprzędzenia i dalszej kalcynacji w temperaturach 600, 800 oraz 1000°C. Celem eksperymentu było otrzymanie materiału o trójwymiarowej strukturze naturalnej macierzy zewnątrzkomórkowej, który wykazywał lepszą skuteczność dozowania leku i opóźniał gwałtowne uwalnianie tetracykliny, a także utrzymywał działanie przeciwbakteryjne przez 7 dni. Autorzy pracy wskazali, że otrzymane przez nich kompozyty włókniste mogą stać się nowym materiałem do przeszczepów kostnych [117].

Kolejnym zastosowaniem ceramicznych nanostruktur 1D są ultraczułe i selektywne sensory niebezpiecznych substancji. Zaletami włóknistych mat są przede wszystkim wysoce porowata struktura i dobra wytrzymałość mechaniczna, co czyni je odpowiednimi kandydatami do wykrywania substancji zarówno w fazie gazowej, jak i stałej. Metoda elektroprzędzenia posłużyła autorom pracy [118] do otrzymania nanorurek ceramicznych Sn-NiO, które zbadano pod kątem własności sensorycznych. Badania czujników opartych na wytworzonych nanostrukturach jednowymiarowych prowadzono przy uwzględnieniu różnej wilgotności względnej do wykrywania gazu trietyloaminy. Wykazano, że domieszkowanie jonami cyny do stężenia 6% atomowo pozwala na najbardziej optymalną reakcję na gaz zaprojektowanego czujnika i wynosi 16,6-100 ppm trietyloaminy, co stanowi ponad 9-krotnie wyższą wartość niż w przypadku niedomieszkowanych nanorurek NiO. Hsu K.C. i wsp. w pracy [119] wytworzyli hybrydowe nanowłókna CuO-ZnO, które osadzono na podłożach przeplatanych złotymi elektrodami, a następnie zbadano ich własności sensoryczne. Czujniki na bazie nanowłókien CuO-ZnO wykorzystano do wykrywania H<sub>2</sub>S i wykazały o 25% wyższą responsywność niż nanowłókna ZnO. Najwyższą wartość wykrywania gazu otrzymano przy stężeniu H<sub>2</sub>S wynoszącym 1 ppm w temperaturze 200°C i wyniosła ona 84%.

Średnotemperaturowe ogniwa paliwowe stałotlenkowe skupiają na sobie uwagę naukowców, ze względu na długoterminową stabilność chemiczną i niskie zużycie energii. Aktywność katalityczna materiałów katodowych stosowanych w tego typu ogniwach paliwowych zależy głównie od przewodności jonowej tlenu i kinetyki transportu tlenu, ale także od własności materiałowych, takich jak porowatość,



czy wielkość cząstek. Jinghe Bai i wsp. w swojej pracy otrzymali trójwymiarowe nanowłókna typu rdzeń-otoczka  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}@\text{PrO}_{2-\delta}$  w procesie elektroprzędzenia współosiowego. Dodatek tlenku prazeodymu w nanowłóknach skutecznie stłumił aktywność w reakcji redukcji tlenu przy niskiej zawartości tlenu, ponadto obecność  $\text{PrO}_{2-\delta}$  skutecznie zahamowała segregację Sr na powierzchni i poprawiła stabilność katody. Autorzy wykazali, że w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  oporność powierzchniowa badanych nanowłókien osiągnęła wartość  $0,076 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , co stanowi wartość o 35% niższą w porównaniu do nanowłókien  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ . Zastosowanie nanowłókien typu rdzeń-otoczka jako katody jednoogniowej pozwala na osiągnięcie szczytowej gęstości mocy przy oporności  $1,17 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ , a szybkość zaniku napięcia w pojedynczym ogniwie wynosi tylko 0,03% na godzinę po 100 godzinach testu stabilności, co stanowi obiecujące wyniki pozwalające na stosowanie włóknistego materiału jako wysokowydajne katody w średnitemperaturowych ogniwach paliwowych stałotlenkowych [120]. W innej pracy autorzy wytwarzali nanowłókna o strukturze perowskitu  $\text{La}_{0,8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,0-0,5$ ) o wysokiej krystaliczności. Naukowcy wykazali, że ogniwa paliwowe oparte na katodzie z włóknistych mat charakteryzują się doskonałymi własnościami elektrochemicznymi na elektrolicie  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ , a katoda ma najlepszą wydajność przy rezystancji polaryzacji wynoszącej  $0,126 \Omega\cdot\text{cm}^2$  w temperaturze  $650^\circ\text{C}$ . Autorzy wskazali także, że otrzymane wyniki własności elektrochemicznych katody są efektem dodatku pierwiastka bizmutu, a otrzymany materiał włóknisty z powodzeniem może zostać zastosowany w ogniwach paliwowych stałotlenkowych [121].

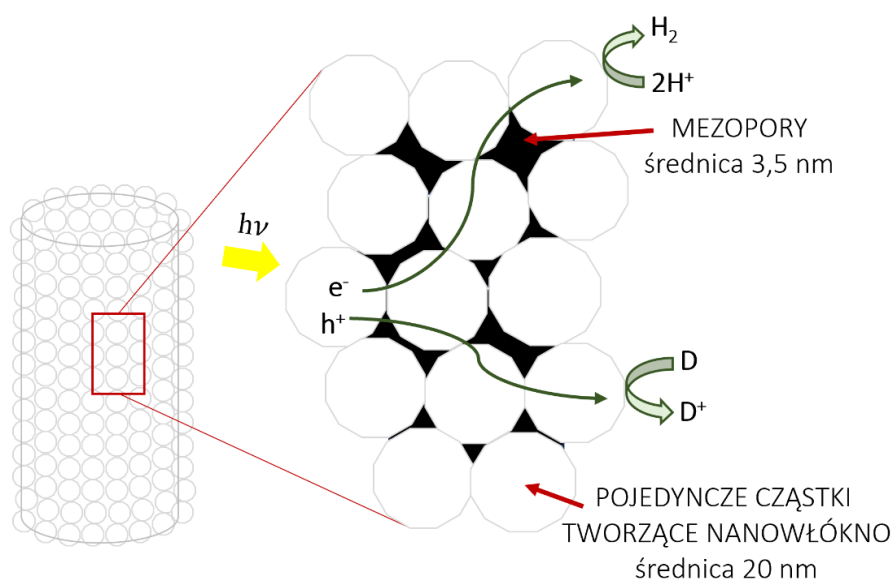
Ze względu na morfologię zarówno pojedynczych nanowłókien, jak i trójwymiarowych włóknistych mat utworzonych przez nałożenie na siebie pojedynczych nanostruktur przynosi wiele korzyści w zastosowaniach w procesach filtracyjnych i separacyjnych. W pracy Cong-Ju Li i in. [122] otrzymano nanowłókna  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  pokryte  $\text{TiO}_2$  w procesie elektroprzędzenia i kalcynacji w temperaturach  $550-650^\circ\text{C}$ . Włókna te charakteryzowały się średnią wartością średnic z zakresu 500-600 nm. Autorzy zbadali stopień rozkładu barwnika w postaci błękitu metylenowego w obecności nanowłókien pod wpływem promieniowania UV, który wyniósł niemalże 99% po 3 godzinach. Obecność  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , nie tylko poszerzyła zakres absorpcji promieniowania, ale także pozwoliła na zebranie i ponowne wykorzystanie nanowłókien do degradacji barwnika, ze względu na ich własności magnetyczne.

Inną strategią aplikacyjną elektroprzędzonych nanowłókien może stać się przemysł elektroniczny. Jednowymiarowe struktury o pożądanym składzie chemicznym, lekkie i wystarczająco wytrzymałe mechanicznie to obiecująca przyszłość mikrouządzeń elektronicznych. W pracy pod kierownictwem Binghao Wang podjęto temat wytwarzania jednowymiarowych nanowłókien metodą elektroprzędzenia, w celu otrzymania włóknistej trójwymiarowej sieci o składzie tlenku indu-galu-cynku (IGZO), którą następnie zintegrowano z podłożami elastomerowymi, aby uzyskać platformy półprzewodnikowe. Ponadto, wykazano, że otrzymane tranzystory wykazały wysoką elastyczność i zachowały swoją funkcjonalność nawet po 1000-krotnym zgięciu promieniem 5 mm, a rezystory rozciągliwe pozostawały sprawne nawet po rozciągnięciu o 50% i długotrwałym przechowywaniu. Autorzy pracy wskazali, że ich wyniki badań są obiecujące i wytworzony przez nich materiał z powodzeniem można zastosować w mikrouządzeniach noszonych na ciele (*wearable electronics*) [123].

### **2.3.1 Elektroprzędzone nanostruktury 1D stosowane w fotokatalizie**

Aby zaadresować rozwiązania oczyszczania wód i powietrza, z którymi obecnie zмага się cały świat, należy projektować materiały o stosunkowo niskich kosztach syntezy, wydajne, stabilne, a przede wszystkim efektywne w usuwaniu zanieczyszczeń. Opisanie wcześniej metody uzdatniania środowisk wodnych jednoznacznie wskazuje, że niedaleką przyszłością najbardziej wydajnych procesów oczyszczania będzie synergia pomiędzy metodami chemicznymi, fizycznymi i biologicznymi. Stąd też należy stale rozwijać pojedyncze metody usuwania zanieczyszczeń, aby mogły się one dopełniać i zapewniać jak najwyższy stopień czystości uzdatnianych wód. W porównaniu do konwencjonalnych nanofotokatalizatorów w formie nanocząstek, których metody syntezy są niejednokrotnie złożone, metoda elektroprzędzenia pozostaje stosunkowo prosta, a wytwarzane nanowłókna charakteryzują się jednolitą morfologią, wysokim współczynnikiem kształtu, dużym stosunkiem powierzchni do objętości, otwartą strukturą trójwymiarową, brakiem zdolności do tworzenia aglomeratów i przede wszystkim mnogością miejsc aktywnych powierzchniowo. Wymienione wyżej własności przyczyniają się do zwiększonej aktywności fotokatalitycznej nanostruktur jednowymiarowych. Co ważniejsze, podczas elektroprzędzenia można w łatwy i efektywny sposób zrealizować zamierzone strategie modyfikacji struktury, powierzchni i morfologii nanowłókien, w celu optymalizacji aktywności fotokatalitycznej [124]. Sung

Kyu Choi i wsp. zbadali wpływ morfologii nanostruktur na aktywność fotokatalityczną, porównując elektroprzędzone nanowłókna  $\text{TiO}_2$  oraz nanocząstki  $\text{TiO}_2$  otrzymane z wykorzystaniem techniki zol-żel. Nanowłókna ceramiczne charakteryzowały się mezoporowatą strukturą i średnicami rzędu 500 nm, podczas gdy otrzymane nanocząstki miały średnią wielkość ok. 20 nm. Na podstawie przeprowadzonych przez autorów pracy badań nad aktywnością fotokatalityczną podczas produkcji wodoru, stwierdzono, że lepszymi własnościami fotokatalitycznymi charakteryzowały się nanowłókna dwutlenku tytanu, w porównaniu do ich odpowiedników w postaci nanocząstek. Naukowcy zaproponowali także teorię wyjaśniającą lepszą aktywność fotokatalityczną jednowymiarowych nanostruktur od aktywności nanocząstek (**Rys. 13**).



**Rys. 13.** Schemat mezoporowatego nanowłókna i mechanizm reakcji fotokatalitycznych [125].

Wydajność każdego fotokatalizatora zależy od wydajnej separacji ładunku, transportu nośników ładunku na powierzchnię oraz rekombinacji nośników ładunku, aby zapewnić wyższą aktywność procesu fotokatalizy należy zatem ułatwić separację i transfer nośników ładunku, jednocześnie hamując rekombinację ładunku. Zaletą polikrystalicznych jednowymiarowych nanostruktur elektroprzędzonych jest wysokie uporządkowanie i równomierne rozmieszczenie pojedynczych cząstek formujących nanowłókna, co sprawia, że struktury te są idealne dla separacji par elektron-dziura elektronowa i ułatwiają przenoszenie nośników ładunku pomiędzy kolejnymi cząstkami. Dodatkowym atutem jest porowata struktura nanowłókien utworzona przez pojedyncze cząstki, która wzmacnia adsorpcję reagentów, np. cząsteczek barwnika i ich desorpcję.

Ponadto, nanowłókna zachowują sztywność i wytrzymałość nawet przy granicznych zmianach warunków środowiska, jak np. zmiana pH [125]. Z kolei nanocząstki cechują się tendencją do tworzenia aglomeratów, co ogranicza ich wysoki stopień uporządkowania i hamuje transfer nośników ładunków wewnątrz ich struktury krystalicznej.

Bardzo podobne wyniki otrzymał zespół badawczy pod kierownictwem Haiqing Liu, który wytwarzał nanowłókna ZnO oraz nanocząstki ZnO i badał ich aktywność fotokatalityczną pod wpływem promieniowania widzialnego. Na podstawie obserwacji kinetyk rozkładu rodaminy B, nanowłókna tlenku cynku zdegradowały 60% wyjściowego stężenia barwnika w czasie 2 godzin, a nanocząstki ZnO jedynie 28% RhB w tym samym czasie [126].

Opisane wcześniej zalety tlenku cynku, jako matrycy dla jonów lantanowców, a także możliwości modyfikacji sieci krystalicznych, jakie oferuje metoda elektroprzędzenia otwierają nowe drogi wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur o znacznie lepszych własnościach fotokatalitycznych, mających zdolność absorpcji światła widzialnego, a nawet promieniowania z zakresu podczerwieni. Ponadto, udowodniono, że morfologia nanostruktur elektroprzędzonych zapewnia efektywną separację par elektron-dziura elektronowa, wydajny transport nośników ładunku na powierzchnię materiału, a także skutecznie hamuje rekombinację ładunków. Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat naukowcy podejmowali udane próby otrzymywania jednowymiarowych nanowłókien ZnO domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich z wykorzystaniem metody elektroprzędzenia, a także badania ich aktywności fotokatalitycznej.

Ważnym aspektem przy projektowaniu wydajnych jednowymiarowych fotokatalizatorów wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia jest uzyskanie odpowiedniej struktury krystalicznej macierzy dla jonów lantanowców, a więc sieci krystalicznej tlenku cynku. Pierwsze doniesienia literaturowe o otrzymywanych z powodzeniem nanowłóknach ZnO datowane są już na rok 2004, kiedy to chiński zespół badawczy pod kierownictwem Xinghua Yang i wsp. zaprezentował trój etapową metodę wytwarzania elektroprzędzonych nanowłókien ZnO. Autorzy pracy przygotowali roztwór przędzalniczy z wykorzystaniem techniki zol-żel poddając mieszaniną PVA, octan cynku oraz wodę, które następnie umieszczano w kąpielii wodnej, w celu przyspieszenia rozpuszczania substratów. Następnie roztwór przędzono w polu elektrostatycznym, suszono w piecu w 70°C przez 8 godzin i kalcynowano w temperaturze 700°C. W toku

badania naukowcy wskazali, że średnice otrzymanych nanowłókien ZnO wahały się pomiędzy 50 i 100 nm, a otrzymana struktura krystaliczna tlenku cynku odpowiadała strukturze wurcytu, co potwierdziły badania XRD [127]. W kolejnych latach badacze w ośrodkach naukowych na całym świecie projektowali, wytwarzali i badali jednowymiarowe nanostruktur ZnO, otrzymywane metodą elektroprzędzenia i kalcynacji. Zmiennymi w toku tych badań są stosowane materiały polimerowe, prekursorzy tlenku cynku, a także rozpuszczalniki. Na podstawie obszernego przeglądu literaturowego można wskazać dwa najczęściej pojawiające się w pracach badawczych prekursorzy: dwuwodny octan cynku ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) [42,127–148] oraz sześciowodny azotan cynku ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) [111,149–155]. Oba te prekursorzy w zestawieniu z pozostałymi optymalnie dobranymi parametrami procesu elektroprzędzenia oraz kalcynacji zapewniają finalną strukturę krystaliczną niedomieszkowanego ZnO – wurcytu. Z kolei materiały polimerowe uznane za najbardziej odpowiednie przez wiele grup badawczych do wytwarzania nanowłókien tlenku cynku stosując metodę elektroprzędzenia to głównie poli(alkohol winylowy) (PVA) [128,129,131,133,135,138,144,147,156,157], poli(winylopirolidon) (PVP) [130,132,134,136,142,145,148,149,151,158], poli(tlenek etylenu) (PEO) [143] oraz poliakrylonitryl (PAN) [137,150].

W pracy [159] zespół badawczy pod kierownictwem Petroneli Pascariu wytwarzał ceramiczne nanostruktury Ce-ZnO w procesie elektroprzędzenia. Badania własności optycznych otrzymanych nanostruktur wykazały niewielkie zmiany w wartościach przerw energetycznych dla domieszkowanych materiałów tlenku cynku, które wyniosły 3,21 eV dla Ce-ZnO, w porównaniu do wartości 3,18 eV dla niedomieszkowanego ZnO. Wzrost szerokości przerwy wzbronionej autorzy wytłumaczyli redukcją wielkości krystalitów ZnO i występowaniem zjawisk kwantowych w zsyntezowanych strukturach. Aktywność fotokatalityczna nanostruktur Ce-ZnO została zbadana na podstawie obserwacji kinetyk rozkładu barwnika w postaci błękitu metylenowego pod wpływem promieniowania widzialnego w czasie 120 minut i wyniosła 100% degradacji wyjściowego stężenia barwnika o stężeniu 10 mg/L. W innej pracy tej samej grupy badawczej, otrzymano nanowłókna ceramiczne tlenku cynku domieszkowane jonami prazeodymu i zbadano ich zdolność do degradacji zarówno błękitu metylenowego, jak i oksytetracykliny o stężeniach wyjściowych, kolejno 10 mg/L oraz 9 mg/L. W czasie 2 godzin, obecność w roztworze 1 g/L nanostruktur elektroprzędzonych pod wpływem światła widzialnego pozwoliła zdegradować 100% wyjściowego stężenia błękitu

metylenowego oraz 96,24% wyjściowego stężenia oksytetracykliny [160]. Kolejna praca badawcza pod kierownictwem P. Pascariu opisuje metodę wytwarzania nanostruktur ceramicznych La-ZnO w procesie elektroprzędzenia, a także aktywność fotokatalityczną w świetle UV. Barwnikiem, którego efektywność rozkładu badano była czerwien Kongo, a jego stężenie wyjściowe wyniosło 30 mg/L. Obecność nanowłókien tlenku cynku domieszkowanych jonami lantanu w procesie fotokatalizy pozwoliła na niemalże całkowitą (97,63%) degradację barwnika w czasie 240 minut [161]. Ten sam zespół naukowców wytworzył również nanowłókna ceramiczne La-ZnO, Er-ZnO oraz Sm-ZnO, które także poddano badaniom aktywności fotokatalitycznej, aby zbadać stopień degradacji czerwieni Kongo o wyjściowym stężeniu równym 30 mg/L. Dodatek jonów lantanowców do struktury ZnO skutkowało także redukcją szerokości przerwy energetycznej do wartości 2,81 eV, 2,82 eV oraz 2,85 eV, kolejno dla Sm-ZnO, Er-ZnO oraz La-ZnO. Najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla nanowłókien Sm-ZnO, która wyniosła 84,58% degradacji barwnika w czasie 240 minut. Kolejna próbka nanowłókien La-ZnO pozwoliła na degradację 73,23% stężenia wyjściowego czerwieni Kongo, a nanostruktur tlenku cynku domieszkowanych erbem – 62,31% [162]. W roku 2023 Petronela Pascariu i wsp. przeprowadzili badania aktywności fotokatalitycznej otrzymanych nanowłókien Nd-ZnO pod wpływem światła z zakresu widzialnego. Stężenie początkowe błękitu metylenowego wynosiło 10 mg/L, a w czasie 120 minut obecność nanostruktur tlenku cynku domieszkowanych neodymem pozwoliła na całkowitą degradację barwnika [163]. Qi Zhang i inn. otrzymywali jednowymiarowe nanostruktury Ce-ZnO w procesie elektroprzędzenia, charakteryzujące się występowaniem wakansów tlenowych na powierzchni. Kalkulacje szerokości przerwy energetycznej wykazały redukcję wartości z 3,15 eV dla niedomieszkowanych nanowłókien ZnO do wartości 2,91 eV dla nanostruktur Ce-ZnO. Ponadto, autorzy pracy zbadali stopień degradacji błękitu metylenowego o stężeniu wyjściowym równym 15 mg/L pod wpływem światła widzialnego, który wyniósł 95,12% w czasie 1 godziny [164]. Nanowłókna tlenku cynku domieszkowane jonami lantanu otrzymał zespół badaczy pod kierownictwem Shaoju Jian, których szerokość przerwy wzbronionej wyniosła 2,95 eV dla La-ZnO w porównaniu do niedomieszkowanych nanostruktur ZnO – 3,06 eV. Stopień rozkładu rodamin B o stężeniu początkowym wynoszącym 5 mg/L wyniósł powyżej 99% w czasie 500 minut pod wpływem światła widzialnego [165]. Zespół Y. Luo zbadał także aktywność fotokatalityczną nanowłókien Gd-ZnO otrzymanych w procesie elektroprzędzenia, na podstawie obserwacji stopnia rozkładu

rodaminy B o stężeniu wyjściowym 5 mg/L. W czasie 80 minut stopień degradacji wyniósł 100% pod wpływem promieniowania UV [166].

### **3. Badania własne**

#### **3.1 Teza i zakres pracy**

Wyniki badań naukowych z całego świata jednoznacznie wskazują, że wykorzystanie nanomateriałów w procesach oczyszczania wody jest już realną szansą i alternatywą dla obecnie stosowanych metod usuwania zanieczyszczeń przemysłowych ze ścieków. Jak wskazują ogólnoswiatowe raporty i analizy, działania mające na celu wprowadzenie bardziej wydajnych od obecnie stosowanych metod oczyszczania wody należy wdrożyć niezwłocznie, co związane jest z obecnie występującymi niedoborami słodkiej wody w różnych miejscach na świecie, między innymi w Sudanie, Sudanie Południowym, Somalii, Afryce, ale także w krajach Europy Południowej [167]. Według naukowców zajmujących się ochroną środowiska naturalnego, kluczem do sukcesu jest synergia działań w zakresie uzdatniania wody, w tym stosowanie metod fizycznych, chemicznych, jak i biologicznych. W efekcie końcowym połączenie różnych procesów degradacji zanieczyszczeń, zapewni najbardziej wydajne rezultaty w oczyszczaniu ścieków przemysłowych.

Przemysł tekstylny stanowi niewątpliwie ważny i potrzebny czynnik rozwoju gospodarczego, ale jednocześnie odpowiada za ponad 20% uwalnianych do rzek i mórz zanieczyszczeń. Ogromną część tych ścieków stanowią trudne do usunięcia barwniki, których szkodliwy wpływ, nie tylko na życie organizmów wodnych, ale także większych ssaków i ludzi będzie coraz bardziej odczuwalny w niedalekiej przyszłości. Jednym z zagrożeń niekontrolowanego usuwania ścieków z fabryk produkujących tekstylia jest brak lub nieprzestrzeganie regulacji dotyczących oczyszczania ścieków. Należy jednak zacząć od projektowania i wdrażania materiałów i metod umożliwiających na niemalże stuprocentowe usuwanie każdego rodzaju zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie. Metody chemiczne oczyszczania wody charakteryzują się przede wszystkim brakiem toksycznych odpadów wtórnych, prostotą, niskimi kosztami i niskim poborem energii. Głównym przedstawicielem tych metod są zaawansowane procesy utleniania i redukcji z wykorzystaniem odpowiednich materiałów, które są w stanie degradować zanieczyszczenia, w tym odporne barwniki ze ścieków potekstylnych.

W związku z rosnącym problemem zanieczyszczeń wodnych spowodowanych przez trudne do usunięcia barwniki ze ścieków potekstylnych, konieczne

jest opracowywanie nowych materiałów i metod oczyszczania, a jednym z obiecujących rozwiązań są półprzewodnikowe materiały fotokatalityczne, które dzięki swoim własnościom optycznym mogą skutecznie degradować zanieczyszczenia, w tym barwniki, w procesach zaawansowanego utleniania i redukcji. Najbardziej popularne materiały półprzewodnikowe opisywane i badane w procesach fotokatalizy to przede wszystkim dwutlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz tlenek cynku ( $\text{ZnO}$ ). Oba te materiały znajdują zastosowanie w degradacji barwników, do produkcji wodoru, czy w procesach redukcji dwutlenku węgla. Wynikające z ich struktury korzystne własności optyczne, w tym zakres absorpcji promieniowania, pozwalają na stosowanie ich w procesach zaawansowanego utleniania i redukcji. Należy jednak zwrócić uwagę, że metody wspomagane światłem będą korzystne ekonomicznie, tylko wtedy, gdy źródłem promieniowania będzie naturalne promieniowanie słoneczne. Półprzewodnikowe  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  absorbują promieniowanie ultrafioletowe, co wynika z ich struktury pasmowej i szerokości przerwy wzbronionej rzędu 3,2-3,37 eV. Jednakże promieniowanie UV stanowi jedynie około 4% zakresu promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni ziemi. Rozwiązaniem tego ograniczenia może być stosowanie względnie wysokich kosztowo źródeł promieniowania ultrafioletowego, w celu wzbudzenia opisanych półprzewodników lub podejmowanie strategii modyfikacji sieci krystalicznych obu materiałów, w celu poszerzenia absorpcji promieniowania przez  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ . Spośród różnych metod modyfikacji struktury materiałów o własnościach półprzewodnikowych, najbardziej wydajną jest metoda polegająca na domieszkowaniu macierzystych struktur krystalicznych jonami atomów obcych, których obecność pozwoli na zmianę własności optycznych dwutlenku tytanu lub tlenku cynku, poprzez poszerzenie absorpcji promieniowania.

Na podstawie obszernego przeglądu literaturowego dowiedziono, że modyfikacje struktury tlenku cynku jonami metali ziem rzadkich pozytywnie wpływają na jego własności optyczne, w tym na redukcję szerokości przerwy energetycznej, a zatem poszerzenie zakresu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego [54,57,66–75,58,76–83,111,134,59,159–161,163,164,166,168–170,60–65]. Ponadto, tlenek cynku charakteryzuje się także wyższą fotostabilnością i mobilnością nośników ładunków, w porównaniu do  $\text{TiO}_2$ , a także prostą przerwą wzbronioną niezależną od struktury krystalicznej. Spośród dostępnych metod syntezy nanostrukturalnych tlenków metali, proces elektroprzędzenia z roztworów pozwala na optymalne strategie modyfikacji finalnej struktury i morfologii otrzymywanych nanomateriałów. Możliwości kontroli



parametrów na każdym etapie procesu stwarzają warunki sprzyjające wytwarzaniu aktywnych fotokatalitycznie nanostruktur jednowymiarowych.

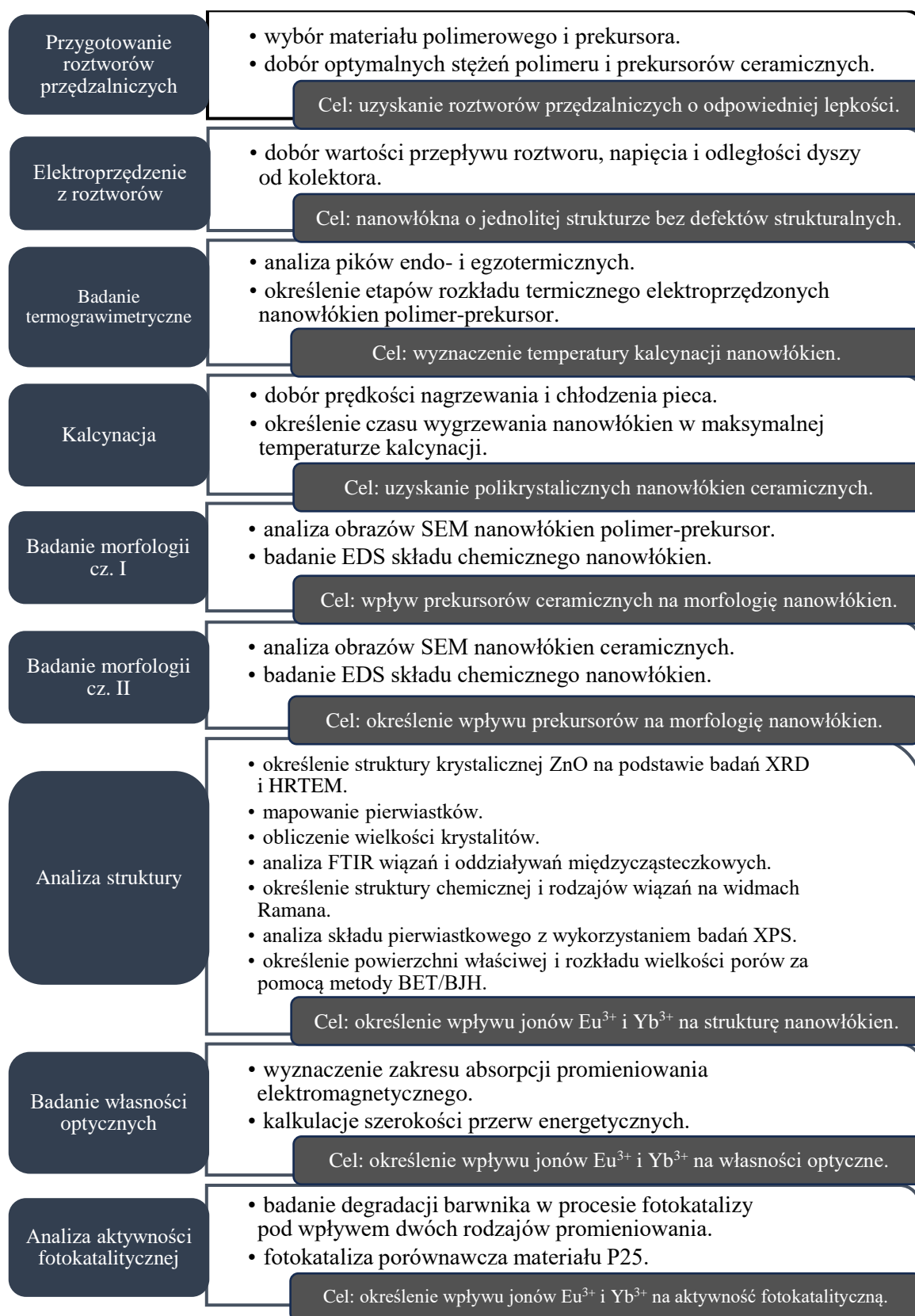
Mając na uwadze powyższe, sformułowano następujący cel pracy:

**Celem pracy było zastosowanie hybrydowej metody łączącej elektroprzędzenie i kalcynację do wytworzenia ceramicznych nanowłókien ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu oraz określenie wpływu domieszek jonów metali ziem rzadkich na strukturę, morfologię, własności optyczne i aktywność fotokatalityczną otrzymanych jednowymiarowych nanostruktur.**

Opracowanie założonego celu wymagało zweryfikowania następującej tezy badawczej:

**Możliwe jest wytworzenie metodą elektroprzędzenia z roztworów i następną kalcynacją jednowymiarowych nanostruktur ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej, w szczególności o poszerzonym zakresie absorpcji promieniowania i wysokiej powierzchni właściwej.**

Weryfikacja przyjętej tezy badawczej wymagała realizacji założonego planu badawczego (**Rys. 14**).



Rys. 14. Ramowy plan badań pracy.

## 3.2 Materiał badawczy

### 3.2.1 Trój etapowy proces wytwarzania nanostruktur jednowymiarowych

Do przygotowania roztworów przędzalniczych wykorzystano bez dodatkowego oczyszczania i funkcjonalizacji dostarczone przez firmę Sigma-Aldrich reagenty: materiał polimerowy – poli(winylopirolidon) (PVP, czystość 99%  $M_w = 1\,500\,000$  g/mol), rozpuszczalniki – alkohol etylowy (etanol, EtOH,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , czystość 99,8%) oraz *N,N*-dimetyloformamid (DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , czystość 99,9%), sole prekursorów - sześciowodny azotan cynku (ZnNit,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , czystość 98%,  $M_w = 297,49$  g/mol), sześciowodny azotan iterbu (YbNit,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , czystość 99,999%,  $M_w = 359,06$  g/mol) oraz sześciowodny azotan europu (EuNit,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , czystość 99,9%,  $M_w = 446,08$  g/mol).

W pierwszym etapie przygotowano cztery mieszaniny prekursorów i rozpuszczalnika DMF oraz cztery identyczne zawiesiny PVP/EtOH o stężeniu polimeru 10% zgodnie z **Tab. 4**. Przy czym stosunek molowy rozpuszczalników EtOH do DMF był równy 3,5:1. Otrzymane mieszaniny oddzielnie mieszano na mieszadłach magnetycznych i pozostawiono na 24 godziny. Po tym czasie mieszaniny połączono ze sobą w taki sposób, że do każdej zawiesiny PVP/EtOH dodano roztwór z prekursorem tlenku cynku lub prekursorami tlenku cynku, tlenku europu lub tlenku iterbu rozpuszczonymi w DMF i ponownie poddano mieszanemu na 24 godziny. Finalnie uzyskano cztery roztwory przędzalnicze o ustalonym stężeniu molowym prekursorów (**Tab. 4**) (**Rys. 15**).

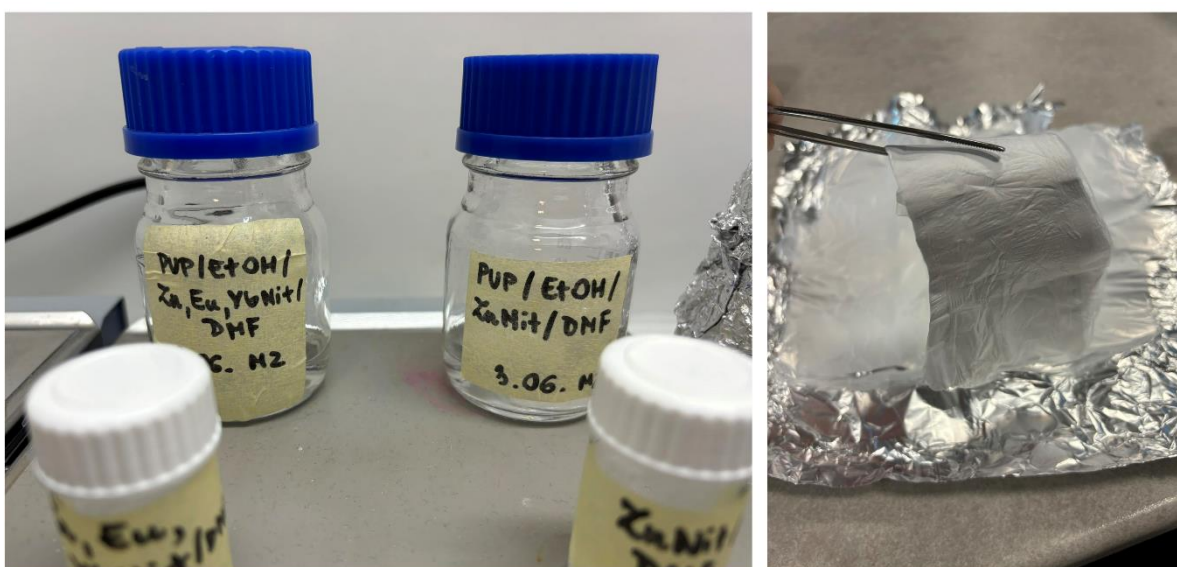
**Tab. 4.** Parametry roztworów przędzalniczych.

Parametry roztworów i ich oznaczenie	Stężenie PVP [%wt.]	Stężenie molowe prekursorów [mol/dm <sup>3</sup> ]
PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /DMF/EtOH	10	0,085
PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Yb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /DMF/EtOH	10	0,075
PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /DMF/EtOH	10	0,075
PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Yb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /DMF/EtOH	10	0,075

Każdorazowo bezpośrednio po uzyskaniu jednorodnych roztworów przędzalniczych były one umieszczane w pompie urządzenia DOXA Microfluidics i poddawane

procesowi elektroprzędzenia. Celem tego etapu było otrzymanie czterech rodzajów włóknistych mat polimer-prekursor.

Elektroprzędzenie z otrzymanych roztworów przeprowadzono przy ściśle określonych parametrach, dobranych na podstawie szerokiego studium literaturowego oraz własnego doświadczenia laboratoryjnego [43,109,111,171–174]. Gotowe roztwory przędzalnicze umieszczano w sterylnych strzykawkach, które następnie podłączano do pompy urządzenia. Zadaniem pompy w trakcie procesu elektroprzędzenia jest podawanie roztworu do dyszy urządzenia ze stałą, określoną prędkością, która wynosiła 0,3 ml/h. Następnie odległość dyszy od płaskiego kolektora została ustalona na wartość równą 15 cm, z kolei różnica potencjałów pomiędzy elektrodami – dyszą i kolektorem wyniosła 19 kV.



**Rys. 15.** Zdjęcie poglądowe roztworów przędzalniczych umieszczonych na mieszadle magnetycznym oraz włóknista mata bezpośrednio po elektroprzędzeniu.

Otrzymywane w trakcie elektroprzędzenia włókniste maty polimer-prekursor suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie umieszczano je w porcelanowych tyglach i poddawano procesowi kalcynacji (**Rys. 15**). Obróbka termiczna nanowłókien polimer-prekursor przeprowadzona została z wykorzystaniem pieca muflowego FCF 7 SHM firmy CZYŁOK.

W celu otrzymania ceramicznych nanowłókien poddano je procesowi kalcynacji przy następujących parametrach: atmosfera powietrza przy przepływie 1 ml/h, prędkość nagrzewania i chłodzenia pieca równa 5°C na minutę, temperatura maksymalna ustalona na 500°C, a czas wygrzewania materiału w temperaturze maksymalnej wyniósł

3 godziny. Wszystkie cztery rodzaje włóknistych mat poddano procesowi kalcynacji przy zadanych parametrach.

### 3.2.2 Metodyka badawcza

W rezultacie opisanej powyżej metody wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur w trój etapowym procesie otrzymano osiem grup materiałów:

- nanowłókna polimer-prekursor PVP/ $Zn(NO_3)_2$  o stężeniu molowym prekursora  $0,085 \text{ mol/dm}^3$ ,
- nanowłókna ceramiczne ZnO w wyniku kalcynacji w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ ,
- nanowłókna polimer-prekursor PVP/ $Zn(NO_3)_2$ / $Yb(NO_3)_2$  o stężeniu molowym prekursorów  $0,075 \text{ mol/dm}^3$ ,
- nanowłókna ceramiczne  $ZnO:Yb^{3+}$  w wyniku kalcynacji w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ ,
- nanowłókna polimer-prekursor PVP/ $Zn(NO_3)_2$ / $Eu(NO_3)_2$  o stężeniu molowym prekursorów  $0,075 \text{ mol/dm}^3$ ,
- nanowłókna ceramiczne  $ZnO:Eu^{3+}$  w wyniku kalcynacji w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ ,
- nanowłókna polimer-prekursor PVP/ $Zn(NO_3)_2$ / $Yb(NO_3)_2$ / $Eu(NO_3)_2$  o stężeniu molowym prekursorów  $0,075 \text{ mol/dm}^3$ ,
- nanowłókna ceramiczne  $ZnO:Yb^{3+}:Eu^{3+}$  w wyniku kalcynacji w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  o stosunku molowym jonów  $Yb^{3+}:Eu^{3+}$  równym 1:1.

Morfologię wszystkich otrzymanych grup materiałów badano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Zeiss Supra 35 w trybie elektronów wtórnych (SE). Przed rozpoczęciem obserwacji morfologii, na próbki napyłono cienką warstwę Au przy użyciu napyłarki próżniowej, w celu poprawy jakości obrazu oraz wyeliminowania gromadzenia się ładunków elektrostatycznych na powierzchni preparatów pochodzących od wiązki elektronów. Na podstawie otrzymanych obrazów SEM w powiększeniu równym  $50\,000\times$  przeprowadzono 100-krotny pomiar wartości średnic otrzymanych jednowymiarowych materiałów z wykorzystaniem oprogramowania ImageJ. Następnie zebrane wartości zestawiono w postaci histogramów rozkładu wartości średnic i wyznaczono średnie wartości średnic dla każdej próbki.

Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) posłużył badaniom morfologii, struktury i składu fazowego nanowłókien ceramicznych. Obserwacje prowadzono na urządzeniu TITAN 80-300 firmy FEI, przy zastosowaniu trybu skaningowo-

transmisyjnego (STEM) w polu jasnym, a także w trybie wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM). Skład fazowy badanych nanostruktur ceramicznych analizowano na podstawie wybranych nanoobszarów próbek i zarejestrowanych z nich wzorów dyfrakcyjnych (SAED). Ponadto, próbki nanowłókien ceramicznych poddano także analizie składu chemicznego z wykorzystaniem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) i wykonano mapowanie pierwiastków obecnych w składzie chemicznym materiału próbki nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

Kolejne badanie jednowymiarowych nanostruktur ceramicznych obejmowało jakościową analizę fazową z wykorzystaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na urządzeniu Rigaku MiniFlex 600 z zastosowaniem lampy o anodzie miedzianej (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406$  nm) i detektora krzemowego D/teX Ultra. W trakcie pomiaru napięcie lampy wyniosło 40 kV, a przepływ prądu ustalono na wartość 15 mA. Wszystkie pomiary przeprowadzono dla zakresu kąтового od 25 do 80° z krokiem 0,02°. Analiza wyników została wykonana przy wykorzystaniu oprogramowania Rigaku PDXL. Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów wyznaczono także średnią wielkość krystalitów oraz naprężenia sieci krystalicznej ceramicznych nanostruktur jednowymiarowych. W tym celu wykorzystano metodę Haldera-Wagnera (2-5):

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{D} \frac{\beta^*}{d^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (2)$$

$$\beta^* = \frac{(FWHM)\cos\theta}{\lambda} \quad (3)$$

$$d^* = \frac{2\sin\theta}{\lambda}, \quad (4)$$

gdzie:  $\lambda$  oznacza długość fali padającego na próbkę promieniowania rentgenowskiego,  $\theta$  odnosi się do kąta dyfrakcyjnego, natomiast  $FWHM$  jest szerokością refleksu w połowie jego maksymalnej wysokości. Przy założeniu, że składowe Lorentza i Gaussa funkcji  $\beta^*$  odpowiadają średniej wielkości krystalitów i naprężeniom sieci krystalicznej, powyższa funkcja przyjmuje postać:

$$\left(\frac{FWHM}{\tan\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \frac{FWHM}{\tan\theta\sin\theta} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2, \quad (5)$$

w której:  $K$  jest stałą i przyjmuje wartość  $\frac{4}{3}$  dla krystalitów o kształcie sferycznym. Następnie średnia wielkość krystalitów i naprężenia sieci krystalicznej mogą zostać wyznaczone z wykresów  $\left(\frac{FWHM}{\tan\theta}\right)^2$  w funkcji  $\frac{FWHM}{\tan\theta\sin\theta}$ .

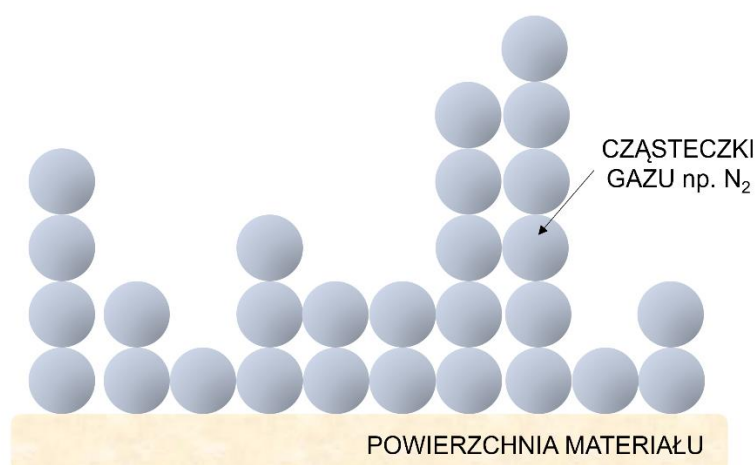
W celu potwierdzenia struktury i składu chemicznego przeprowadzono analizę widm Ramana zarejestrowanych dla wszystkich czterech próbek nanowłókien ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>. Badanie wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru Ramana firmy Renishaw's in Via Reflex wyposażonego w mikroskop konfokalny Leica Research Grade i źródło wzbudzenia w postaci lasera argonowego (Ar<sup>+</sup>) o długości fali równej 514 nm. Dla wszystkich próbek nanostruktur ceramicznych zarejestrowano widma w zakresie od 800 do 100 cm<sup>-1</sup> przesunięcia Ramana.

Analizę wiązań chemicznych oraz obecnych w badanych zarówno nanowłóknach polimer-prekursor, jak i nanowłóknach ceramicznych grup funkcyjnych przeprowadzono na podstawie obserwacji widm absorpcji zarejestrowanych w funkcji liczby falowej z zakresu 4000 do 400 cm<sup>-1</sup>. Badanie z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera przeprowadzono w trybie ATR na urządzeniu Nicolet™ iS50 FTIR dostarczonego przez Thermo Scientific™.

W celu analizy składu pierwiastkowego (at%) oraz stanów walencyjnych pierwiastków obecnych w strukturze ceramicznych nanowłókien zarejestrowano rentgenowskie widma spektroskopowe fotoelektronów padających na próbkę wykorzystując spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Widma XPS zebrano z wykorzystaniem spektrofotometru UHV firmy Prevac z monochromatorem VG Scienta XM 780 wyposażonym w źródło promieniowania AlK $\alpha$  o energii równej 1486,6 eV. Ponadto, widma HR XPS rejestrowano przy energii przejścia równej 50 eV przy energii kroku 50-100 meV. Energia wiązania (*binding energy*, BE) została ustalona dla energii wiązania piku węgla alifatycznego C1s i wyniosła 284,8 eV. Otrzymane wyniki analizowano przy użyciu oprogramowania CasaXPS w wersji 2.3.23 PR1.

Badania powierzchni właściwej oraz rozkładu i wielkości porów nanowłókien ceramicznych wykonano przy użyciu urządzenia Gemini VII 2390t firmy Micrometrics. Przed pomiarami próbki umieszczano w szklanych probówkach, które następnie poddawano wygrzewaniu i odgazowaniu. Przy zastosowaniu niskotemperaturowego badania adsorpcji/desorpcji cząsteczek azotu w temperaturze 77,3 K z wykorzystaniem

analizy izoterm Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) wyznaczono powierzchnię właściwą nanomateriałów, natomiast rozkład i wielkość porów nanostruktur wyznaczono z wykorzystaniem metody Barreta-Joynera-Halendy (BJH). W metodzie BET zakłada się, że cząsteczki gazu adsorbują się w sposób zlokalizowany, co oznacza, że nie mogą się przemieszczać po powierzchni dzięki silnym oddziaływaniom powierzchni próbki-cząsteczki gazu. Sposób ten zakłada, że na powierzchni próbki cząsteczki gazu mogą się adsorbować „pionowo” na innych, wcześniej zaadsorbowanych cząsteczkach (**Rys. 16**). Do obliczania wartości końcowej powierzchni właściwej wykorzystuje się założenia, że ilość warstw adsorpcyjnych na powierzchni materiału może być niczym nieograniczona, stąd też finalnie otrzymuje się 2-parametrowe równanie klasyczne BET tzw. równanie izotermi BET. Jako wynik ostateczny obliczana jest pojemność monowarstwy zaadsorbowanej na powierzchni badanej próbki, którą przelicza się na powierzchnię właściwą materiału korzystając z tzw. powierzchni siadania cząsteczki azotu.



**Rys. 16.** Schemat adsorpcji „pionowej” cząsteczek gazu na powierzchni badanego materiału wykorzystywany w metodzie BET.

Badania własności optycznych nanowłókien ceramicznych ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> przeprowadzono z wykorzystaniem dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis Evolution™ 220 dostarczonego przez firmę Thermo Scientific™, który umożliwił zarejestrowanie widma absorbancji nanostruktur w funkcji długości fali promieniowania elektromagnetycznego. W pierwszym etapie przygotowano zawiesiny nanowłókien w rozpuszczalniku etanolu o czystości 99,8%. W tym celu odważono 1 mg nanowłókien ceramicznych i dodano do 10 ml etanolu, a następnie



przygotowane zawiesiny, bezpośrednio przed umieszczeniem w kuwetach spektrofotometrycznych w urządzeniu pomiarowym, poddano homogenizacji z wykorzystaniem ultradźwięków przez 30 s. Przed dokonaniem właściwego pomiaru, spektrofotometr wykalibrowano oraz wyznaczono pomiar próbki tła – wyznaczono widmo absorbancji kuwety wraz z etanolem. Widma absorbancji nanowłókien wyznaczono w zakresie długości fali promieniowania elektromagnetycznego z zakresu od 300 do 900 nm. Ponadto, otrzymane krzywe absorbancji posłużyły także do wyznaczenia optycznej szerokości przerwy wzbronionej, przy wykorzystaniu zależności Tauca (6):

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^n, \quad (6)$$

w której:  $\alpha$  oznacza współczynnik absorpcji,  $hv$  – energię fotonów (eV),  $B$  – stałą zależną od rodzaju przejść elektronowych,  $n$  – wykładnik potęgowy wyznaczany zależnie od charakteru dominujących przejść elektronowych ( $n = 1/2$  dla przejść prostych dozwolonych – wartość przyjęta w niniejszej pracy,  $n = 2$  dla przejść skośnych dozwolonych,  $n = 3/2$  dla przejść prostych wzbronionych oraz  $n = 3$  dla przejść skośnych wzbronionych) oraz  $E_g$  oznaczający szerokość przerwy wzbronionej w badanym materiale półprzewodnikowym. Zależność  $(\alpha hv)^{\frac{1}{n}}$  w funkcji energii fotonów (eV) wyznaczona na podstawie Równania (6) została następnie ekstrapolowana liniowo do zera na oś energii fotonów w punkcie  $hv = E_g$ , co umożliwiło wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej badanych materiałów [110,111,113].

Ocena aktywności fotokatalitycznej elektroprzędzonych nanostruktur ceramicznych została przeprowadzona w oparciu o obserwacje stopnia degradacji i kinetyk rozkładu barwnika modelowego w postaci błękitu metylenowego (MB). Badania aktywności fotokatalitycznej przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch źródeł promieniowania elektromagnetycznego: lampy VL-330.BL o mocy 90 W emitującej długość fali równą 365 nm oraz lampy halogenowej o mocy 150 W emitującej promieniowanie z zakresu widzialnego. W trakcie analizy wydajności nanowłókien ceramicznych w procesie fotodegradacji cząsteczek barwnika w roztworze analizowano wpływ ilości fotokatalizatora przy stałym stężeniu wyjściowym barwnika, wpływ stężenia wyjściowego barwnika przy stałej ilości fotokatalizatora w roztworze oraz porównano otrzymane wyniki do aktywności fotokatalitycznej komercyjnie stosowanego fotokatalizatora w postaci nanocząstek TiO<sub>2</sub> – P25 Degussa (**Tab. 5**).

**Tab. 5.** Plan i parametry badań aktywności fotokatalitycznej ceramicznych nanowłókien.

Nazwa próbki / Parametr	Ilość fotokatalizatora [mg/L]		Stężenie barwnika [ppm]
ZnO	100	500	8
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	100	500	8
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	100	500	8
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	100	500	8
P25	100	500	8

Nazwa próbki / Parametr	Stężenie barwnika [ppm]	Ilość fotokatalizatora [mg/L]	
ZnO	8	12	500
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	8	12	500
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	8	12	500
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	8	12	500
P25	8	12	500

W pierwszym etapie zaprojektowano stanowisko do badań aktywności fotokatalitycznej, w skład którego wchodzi źródło promieniowania (UV lub widzialne) umieszczone w odległości 25 cm nad komorą reakcyjną zawierającą roztwór barwnika oraz odpowiednią ilość fotokatalizatora w postaci nanostruktur ceramicznych, medium chłodzące układ oraz mieszadło magnetyczne zapewniające odpowiednią homogenizację zawieszonych w roztworze nanowłókien. Układ pomiarowy umożliwiający wyznaczenie wydajności fotokatalitycznej nanowłókien ceramicznych stanowił spektrofotometr UV-Vis UV-5100, Shanghai Metash Instruments Co., Ltd, który pozwolił na pomiary widm absorbancji w funkcji długości fali z zakresu od 400 do 800 nm rejestrując zmiany stopnia maksymalnej absorpcji błękitu metylenowego dla długości fali równej 663 nm.

Standardowa procedura analizy własności fotokatalitycznych jednowymiarowych nanostruktur przebiegała następująco: w pierwszej kolejności przygotowano roztwór barwnika w destylowanej wodzie o odpowiednim stężeniu i zbadano jego absorpcję, którą oznaczano, jako stężenie wyjściowe oraz pomiar w czasie 0 minut od początku procesu fotokatalizy. W kolejnym kroku odmierzoną ilość fotokatalizatora w postaci nanowłókien ceramicznych umieszczano w przygotowanej objętości roztworu barwnika i poddawano homogenizacji z wykorzystaniem ultradźwięków w czasie 30 s. Następnie tak przygotowaną zawiesinę umieszczano na mieszadle magnetycznym bez dostępu do światła i pozostawiano na 30 minut, w celu ustalenia równowagi adsorpcji/desorpcji barwnika. Po tym czasie pobierano próbkę zawiesiny nanostruktur/MB/H<sub>2</sub>O w ilości ok. 1 ml do probówek Eppendorfa, umieszczano w komorze wirówki i poddawano

odwirowaniu przez 2 minuty przy prędkości obrotowej 11 000 obrotów na minutę. W celu zmierzenia absorpcji pobranej próbki pobierano pipetą ciec z nad osadu nanowłókien i umieszczano w kuwecie spektrofotometrycznej, a następnie w komorze spektrofotometru, aby wyznaczyć absorpcję roztworu po tzw. „ciemnej adsorpcji”. Etap ten wykorzystuje się do ustalenia stopnia adsorpcji badanego materiału, a więc określenia wpływu fizycznej adsorpcji nanowłókien na proces rozkładu cząsteczek barwnika. Im stopień adsorpcji jest niższy, tym bardziej bezpośredni wpływ na końcową fotodegradację barwnika ma chemiczny proces fotokatalizy. Po tym etapie naczynie z zawiesiną nanowłókien w roztworze barwnika umieszczano w komorze fotoreaktora i poddawano procesowi fotokatalitycznego rozkładu barwnika pod wpływem odpowiedniego źródła promieniowania. W trakcie procesu w 30-minutowych interwałach pobierano ok. 1 ml próbki zawiesiny, którą następnie odwirowywano i badano jej absorpcję w maksimum absorpcyjnym błękitu metylenowego. Całkowity czas procesu fotokatalizy ustalono na 180 minut.

Stopień rozkładu cząsteczek barwnika w roztworze w trakcie procesu fotokatalizy wyznaczono korzystając ze wzoru (7):

$$\eta = \frac{[C_0 - C_t]}{C_0} = \frac{[A_0 - A_t]}{A_0}, \quad (7)$$

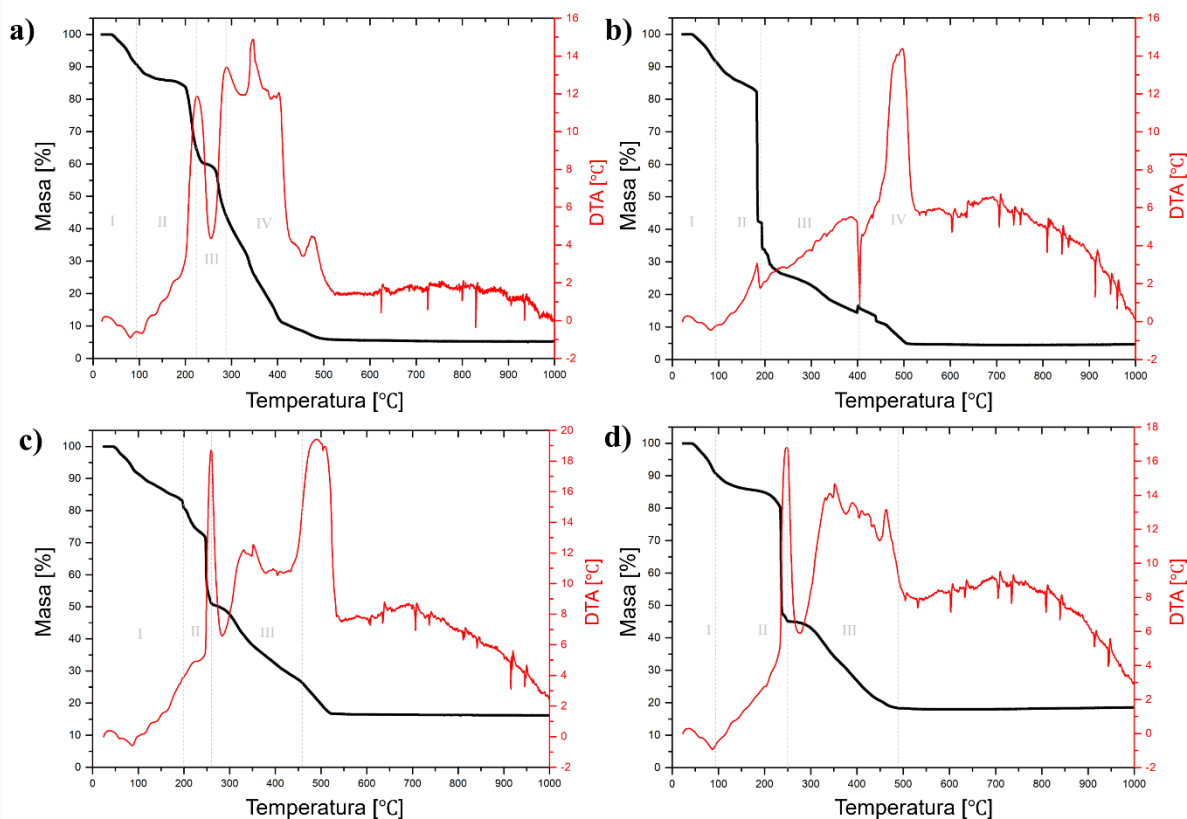
gdzie:  $C_0$  lub  $A_0$  oznacza stężenie wyjściowe lub absorpcję wyjściową roztworu błękitu metylenowego (dla długości fali = 663 nm), natomiast  $C_t$  lub  $A_t$  odnosi się do, kolejno stężenia lub absorpcji roztworu barwnika w danym momencie procesu fotokatalizy (od 30 do 180 minut). Równanie (7) zakłada, że przy znanej absorpcji roztworu barwnika można wyznaczyć zależność stężenia barwnika od czasu trwania procesu fotodegradacji. Następnie na podstawie krzywych  $A_t/A_0$  w funkcji czasu trwania procesu fotokatalitycznego wyznaczono stopień fotodegradacji błękitu metylenowego dla każdej z próbek. Kinetyki rozkładu barwnika w obecności nanowłókien ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> wyznaczono na podstawie otrzymanych wcześniej wyników stopnia rozkładu barwnika w czasie. Wyróżnia się trzy typy kinetyk: kinetyka zerowego, pierwszego i drugiego rzędu, które otrzymuje się poprzez wykreślenie zależności, kolejno  $C_0 - C$ ,  $\ln(C_0/C)$  oraz  $1/C - 1/C_0$ . Następnie na bazie regresji liniowej i stopnia dopasowania  $R^2$  charakterystyk wyznaczono mechanizm fotodegradacji.

## 4. Wyniki badań

### 4.1 Analiza termogravimetryczna TGA/DTA

Oceny rozkładu polimeru i prekursora oraz wyznaczenia początku krystalizacji fazy ZnO w trakcie procesu kalcynacji dokonano na podstawie analizy zależności ubytku masy nanowłókien polimer-prekursor w funkcji temperatury obróbki termicznej. Na Rysunku 17 przedstawiono krzywe termogravimetryczne (TGA) oraz krzywe różnicowej analizy termicznej (DTA) zarejestrowane dla wszystkich próbek nanostruktur jednowymiarowych PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oraz PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Wykresy termogravimetryczne rejestrowano w zakresie temperatury od pokojowej do 1000°C. Krzywe TGA/DTA w zależności od próbki nanowłókien polimer-prekursor wykazywały trzy lub cztery etapy utraty masy, z których pierwszy związany był z utratą cząsteczek wody zaadsorbowanych na powierzchni materiałów z zauważalnym pikiem endotermicznym dla temperatury ~90°C. Drugi etap utraty masy początkowej nanowłókien, występujący w zakresie temperatur około 100-220°C, można przypisać utracie cząsteczek wody związanych w cząsteczkach prekursorów użytych do przygotowania roztworów przedzalniczych, pozostałości rozpuszczalników z roztworów w postaci etanolu i *N,N*-dimetyloformamidu oraz rozpadowi łańcuchów bocznych polimeru poli(winylopirolidonu) [175]. Wykresy różnicowej analizy termicznej (DTA) dla włóknistych próbek polimer-prekursor wyraźnie wskazują punkt początkowy rozkładu atomów tlenu pochodzących od grup azotanowych cząsteczek prekursorów do sieci krystalicznej tlenku cynku powyżej temperatury 220°C z pikiem endotermicznym w temperaturze ~250°C (**Rys. 17a,b,c,d**). W drugim etapie utraty masy nanowłókien PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> niewielki pik endotermiczny przypadający dla temperatury ~183 °C można przypisać utracie cząsteczek wody z soli azotanowych wykorzystanych do przygotowania roztworów przedzalniczych (**Rys. 17b**) [176]. Początek krystalizacji prekursorów w postaci azotanów jest procesem egzotermicznym, który przypisuje się ostatnim etapom utraty masy i jest dostrzegalny w zakresie temperatur 400-500°C dla wszystkich badanych nanowłókien [147,176–178]. Etapy ubytku masy w zakresie temperatur 250-450°C można wiązać z całkowitym rozkładem i odparowaniem kwasu azotowego związanego z grupą azotanową prekursorów wraz z całkowitym rozkładem łańcuchów bocznych PVP i odparowaniem rozpuszczalników. Całkowity ubytek masy początkowej nanowłókien bezpośrednio

po elektroprzędzeniu mieścił się w zakresie od ~80% dla PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> do niemalże 96% dla PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ponadto powyżej 500°C nie zaobserwowano dalszej utraty masy analizowanych włóknistych mat, co wskazuje na to, że związki organiczne zawarte w próbkach uległy całkowitemu rozkładowi i otrzymano końcowy produkt w postaci ceramicznych nanostruktur.



**Rys. 17.** Krzywe TGA oraz różnicowej analizy termicznej nanowłókien polimer-prekursor: a) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, c) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oraz d) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

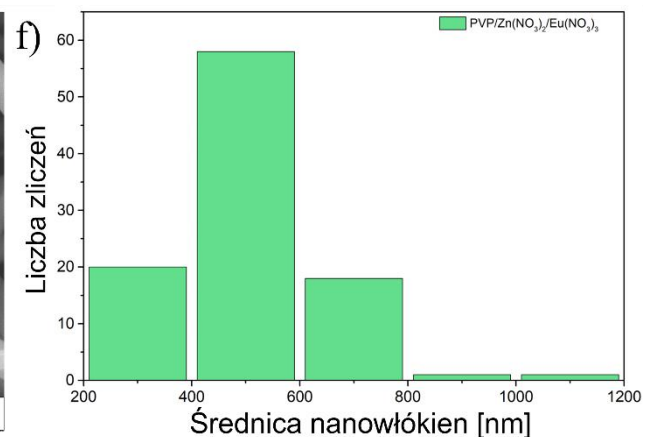
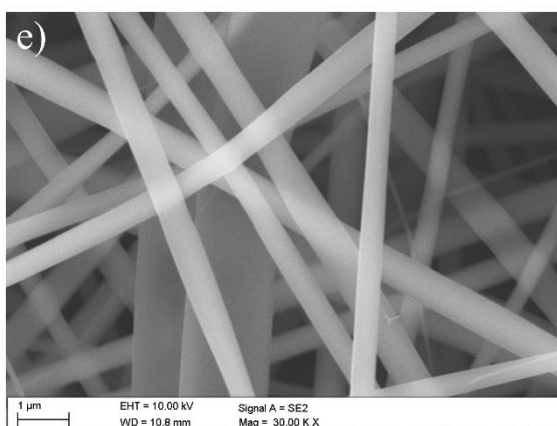
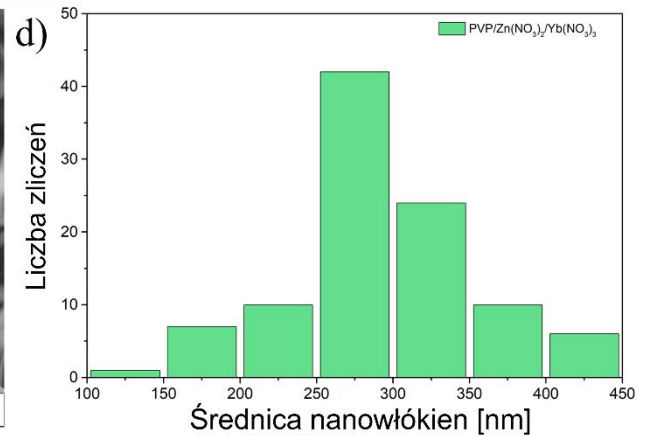
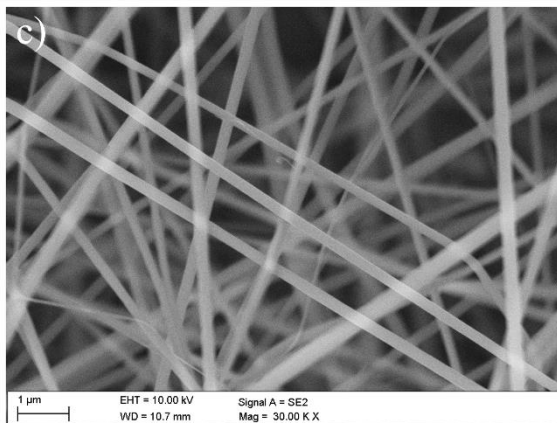
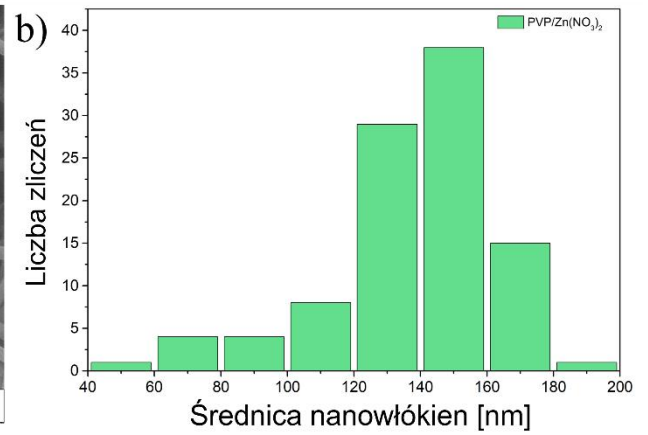
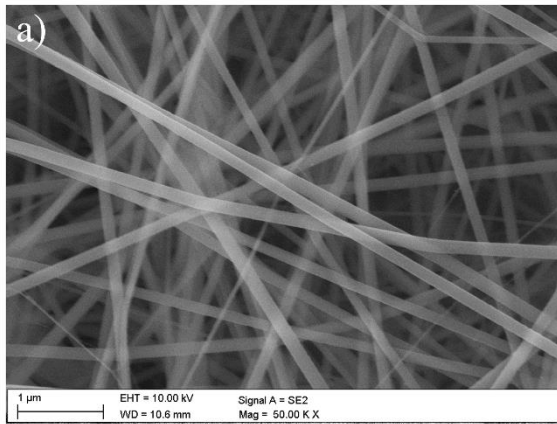
Analizę TGA przeprowadzono w celu wyznaczenia optymalnej temperatury kalcynacji nanowłókien polimer-prekursor, która na podstawie otrzymanych wyników wskazuje na minimalną temperaturę 500°C w przypadku każdej z czterech próbek włóknistych mat. Na tej podstawie, aby otrzymać ceramiczne nanowłókna ZnO oraz ZnO domieszkowane jonami lantanowców, w niniejszej pracy zastosowano temperaturę obróbki termicznej równą 500°C.

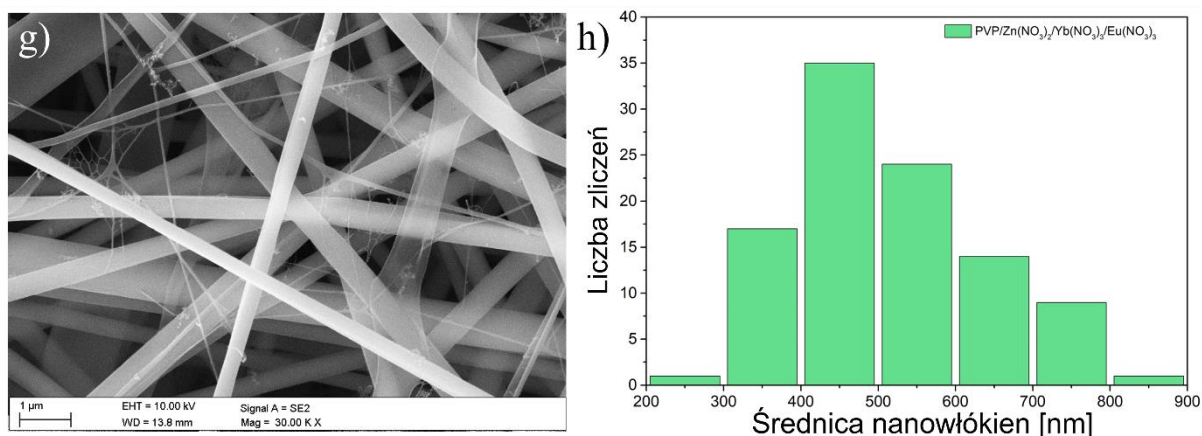
## 4.2 Analiza SEM

### 4.2.1 Nanowłókna polimer-prekursor

Po procesie elektroprzędzenia włóknistych mat polimer-prekursor poddawano je obrazowaniu morfologii z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Analiza obrazów SEM wszystkich próbek nanowłókien wykazała, charakterystyczne dla płaskiego kolektora zastosowanego podczas elektroprzędzenia, chaotyczne ułożenie nanowłókien, tworzące trójwymiarową sieć (**Rys. 18a,c,e,g**). Dodatkowo, stwierdzono, że powierzchnia nanostruktur była gładka, pozbawiona otwartych porów i defektów, które w przypadku niepoprawnie dobranych parametrów procesu przędzenia w polu elektrostatycznym objawiają się w postaci wrzecion lub koralików. Na podstawie stukrotnego pomiaru średnic otrzymanych nanostruktur jednowymiarowych wykreślono histogramy rozkładu wartości średnic i wyznaczono ich średnie wartości (**Rys. 18b,d,f,h**). Zaobserwowano, że zastosowanie jednego prekursora w postaci azotanu cynku skutkowało otrzymaniem nanowłókien o średnicach z przedziału od 100 do 200 nm, ze średnią wartością równą ok. 145 nm (**Rys.18b**). Najwyższe wartości średnic zarejestrowano dla próbki PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dla której wyznaczono przedział wielkości średnic nanostruktur od wartości 350 do 750 nm (**Rys.18f**). Średnia arytmetyczna średnic nanowłókien PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wyniosła 294 nm, natomiast w przypadku próbki nanowłókien polimer-prekursor zawierającej wszystkie (3) rodzaje prekursorów – 500 nm (**Rys.18d,h**). Niemalże czterokrotny wzrost wartości średnic nanowłókien próbki PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> w porównaniu do nanowłókien otrzymanych tylko z prekursora tlenku cynku może być spowodowany zmianą lepkości roztworu przędzalniczego w efekcie wprowadzenia dodatkowych molekuł prekursora azotanu europu, która skutkuje redukcją rozciągłości kropli roztworu i w efekcie formowaniem grubszych włókien. Ponadto obecność dodatkowych prekursorów w postaci azotanów iterbu i europu w roztworach przędzalniczych wiąże się także z redukcją przewodnictwa elektrycznego roztworów, przez co rośnie średnica otrzymywanych nanowłókien przez mniejszy stopień rozciągania kropli roztworu przędzalniczego. Co więcej, dodatek azotanów europu i iterbu do roztworu przędzalniczego zawierającego azotan cynku skutkować może zmianą własności międzycząsteczkowych w roztworze, a także zmianą rozkładu ładunków w strumieniu rozciąganego przez pole elektrostatyczne roztworu, co finalnie prowadzi do wytwarzania włókien o większych średnicach [179–181].

Otrzymane w procesie elektroprzędzenia, pozbawione defektów oraz o charakterystycznej morfologii nanowłókna polymer-prekursor zakwalifikowano do dalszych etapów obróbki składającej się z suszenia w temperaturze pokojowej i kalcynacji w 500°C.



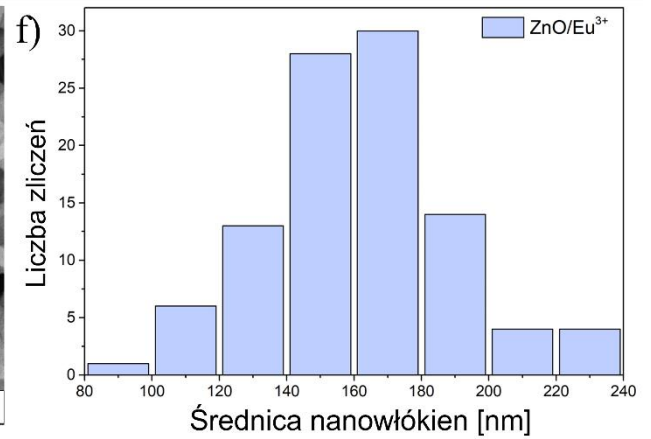
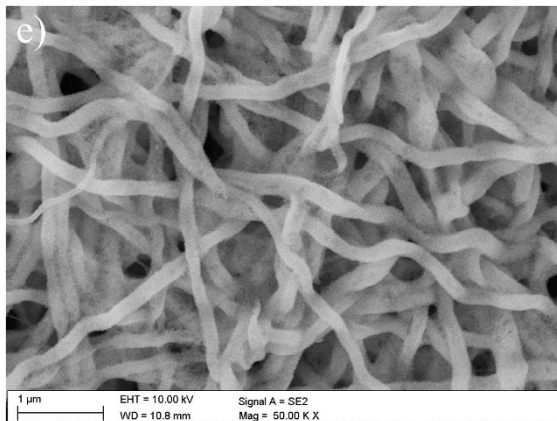
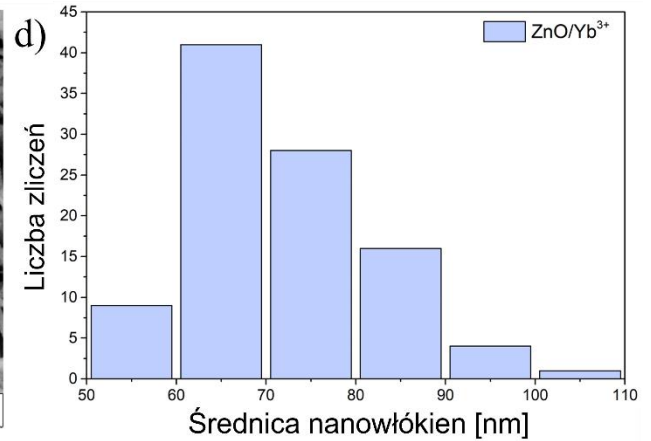
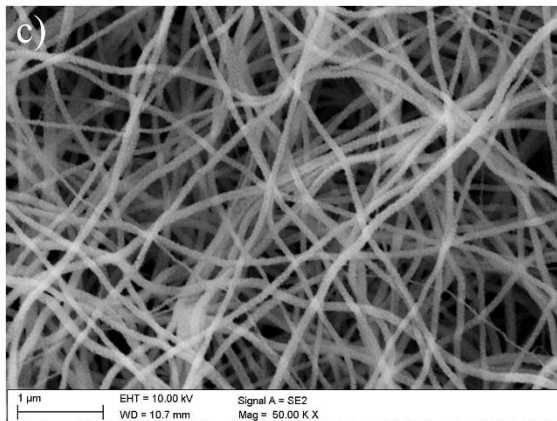
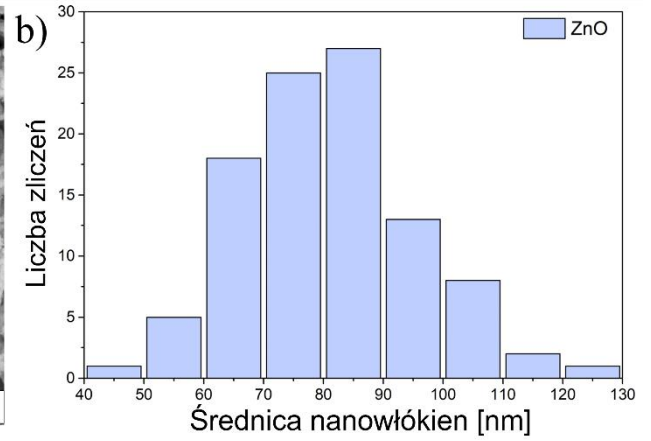
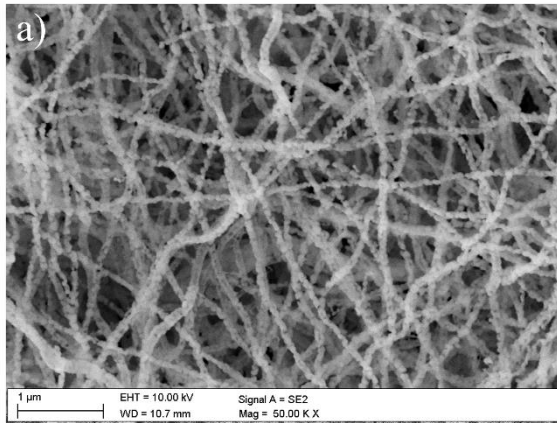


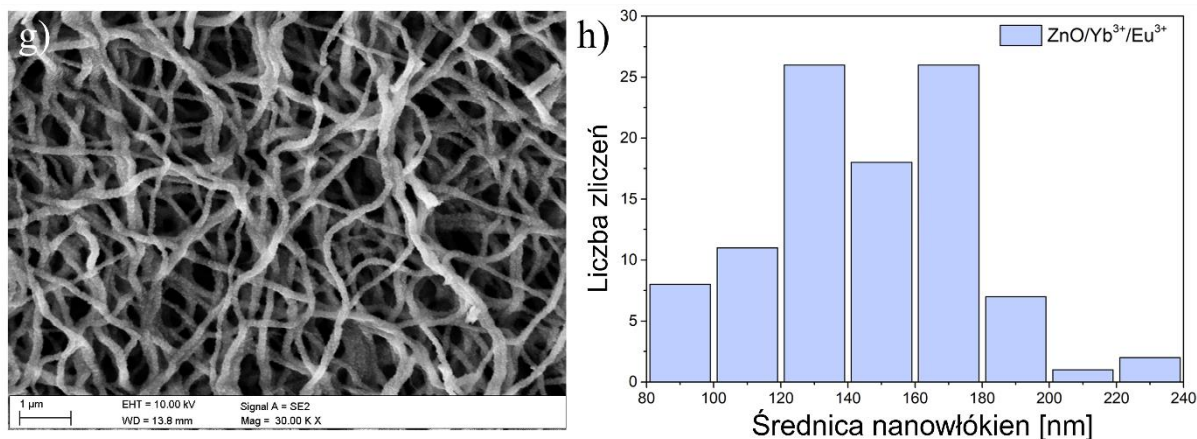
**Rys. 18.** Obrazy SEM morfologii oraz histogramy przedstawiające rozkład wartości średnic nanowłókien polimer-prekursor: a), b) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, c), d) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, e), f) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oraz g), h) PVP/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

#### 4.2.2 Jednowymiarowe nanostruktury ceramiczne

W wyniku kalcynacji włóknistych mat polimer-prekursor w temperaturze 500°C otrzymano ceramiczne nanostruktury jednowymiarowe, charakteryzujące się rozwiniętą powierzchnią oraz równomiernymi średnicami na całej długości nanomateriałów (**Rys. 19a,c,e,g**). Analiza morfologii nanostruktur ZnO i ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu, przeprowadzona na podstawie obrazów uzyskanych w wyniku obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii skaningowej potwierdziła obecność jednowymiarowych nanowłókien zbudowanych z pojedynczych, połączonych ze sobą nanocząstek, stanowiących charakterystyczną budowę przedzonych w polu elektrostatycznym i poddawanych kalcynacji włóknistych mat [110,113,174,182–185]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi w tematyce przedzonych ceramicznych nanowłókien ich charakterystyczna morfologia uzyskiwana jest w wyniku krystalizacji i spiekania nanocząstek w trakcie obróbki termicznej nanowłókien polimer-prekursor. Zastosowana temperatura powoduje krystalizację soli tlenków metali oraz zapewnia regularne ułożenie atomów w pojedynczych nanocząstkach, w powtarzalny sposób, zapewniając ich zwiększoną stabilność mechaniczną. Ponadto, w trakcie kalcynacji dochodzi do dyfuzji atomów na powierzchnię nanocząstek, co prowadzi do ich łączenia się i tworzenia trwałych wiązań pomiędzy nimi, zwiększając tym samym wytrzymałość mechaniczną nanostruktur i stabilizując ich charakterystyczny kształt włókna [186,187].







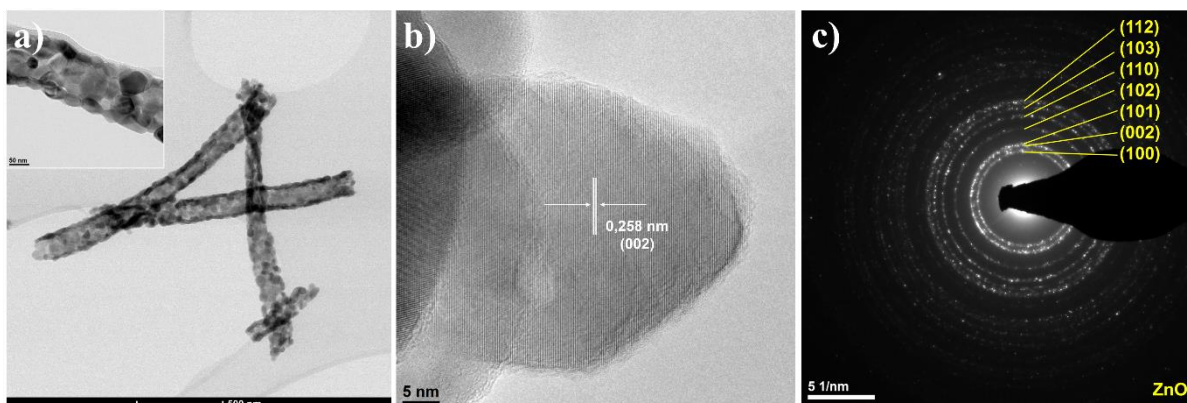
**Rys. 19.** Obrazy SEM nanowłókien ceramicznych wraz z odpowiadającymi im histogramami rozkładu wartości średnic nanostruktur: a), b) ZnO, c), d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, e), f) ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz g), h) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

W wyniku obróbki termicznej nanowłókien polimer-prekursor i jednoczesnej degradacji materiału organicznego ze struktury nanomateriałów, zaobserwowano redukcję wartości średnic nanostruktur po procesie kalcynacji (**Rys. 19b,d,f,h**). Na podstawie histogramów przedstawiających rozkład wielkości średnic nanostruktur ceramicznych wykazano, że próbka ZnO niedomieszkowana jonami atomów obcych charakteryzowała się obecnością nanowłókien o średnicach od 40 do 130 nm i wartością średnią rzędu 81 nm (**Rys. 19b**). Najniższe wartości średnic nanowłókien ceramicznych zmierzono dla próbki ZnO:Yb<sup>3+</sup>, których średnia wartość wyniosła 73 nm (**Rys. 19d**), natomiast próbka nanowłókien ZnO:Eu<sup>3+</sup> wykazała obecność nanostruktur o średniej wartości średnic równej 161 nm (**Rys. 19f**). Tak znacząca różnica w wielkości średnic obu próbek związana może być z uwalnianiem jonów Eu<sup>3+</sup> z sieci krystalicznej ZnO w procesie kalcynacji, co wynika przede wszystkim z różnic w parametrach sieci krystalicznej jonów Eu<sup>3+</sup> oraz Zn<sup>2+</sup>, co zostało także zaobserwowane w innych pracach [188,189]. Wszystkie próbki nanowłókien ceramicznych otrzymane w procesie kalcynacji posiadały średnice z przedziału 40-240 nm.

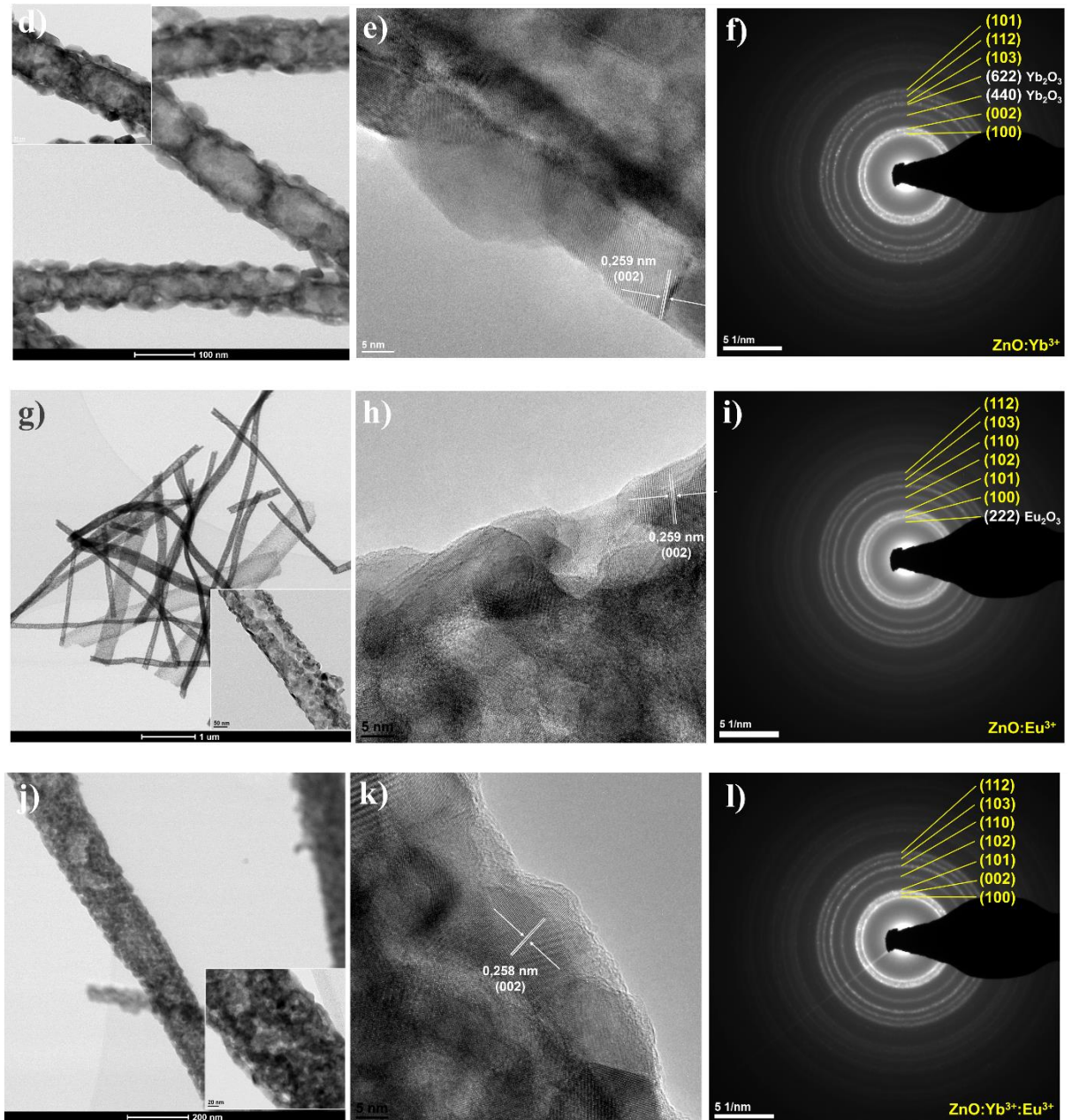
### 4.3 Analiza TEM

Nanowłókna ceramiczne ZnO oraz nanostruktury hybrydowe po procesie obróbki termicznej w 500°C poddano szczegółowej analizie struktury i morfologii z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (**Rys. 20**).

Na podstawie obrazów mikroskopowych wykonanych przy użyciu zarówno trybu skaningowo-transmisyjnego oraz trybu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) potwierdzono charakterystyczną dla elektroprzędzonych i następnie kalcynowanych nanostruktur, morfologię pojedynczych, połączonych ze sobą nanocząstek tworzących jednowymiarowe włókno (**Rys. 20a,d,g,j**). Zbliżone wyniki obrazów nanowłókien otrzymano także z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Na podstawie obrazów HRTEM nanowłókien ceramicznych odczytano odległości międzypłaszczyznowe wybranych nanocząstek składowych włókien i wyznaczono dla nich odpowiednie wskaźniki Millera - (002), wskaźnik charakterystyczny dla heksagonalnej struktury krystalicznej ZnO przypadający dla odległości międzypłaszczyznowej 0,258-0,259 nm, obecny na obrazach HRTEM dla każdej badanej próbki (**Rys. 20b,e,h,k**). Ponadto strukturę krystaliczną badanych nanowłókien ceramicznych analizowano na podstawie widm dyfrakcyjnych dla wybranych nanoobszarów, które potwierdziły formację struktur polikrystalicznych, otrzymanych w wyniku wysokotemperaturowej obróbki termicznej przędzonych nanowłókien polimer-prekursor. Wszystkie obrazy dyfrakcyjne charakteryzowały się obecnością pierścieni dyfrakcyjnych wyznaczających płaszczyzny dyfrakcji heksagonalnej struktury krystalicznej wurcytu – najczęściej występującej odmiany ZnO: (100), (002), (101), (102), (110), (103) i (112) zgodnie z kartą ICDD PDF-2 nr 01-080-0075 (**Rys. 20c,f,i,l**). Dodatkowo, obrazy dyfrakcji elektronowej nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup> oraz ZnO:Eu<sup>3+</sup> wykazały istnienie dodatkowych płaszczyzn krystalograficznych charakterystycznych dla form tlenkowych obu pierwiastków: (622), (440) w przypadku tlenku iterbu (według karty ICDD PDF-2 nr 00-041-1106) (**Rys. 20f**) i (222) dla tlenku europu (według karty ICDD PDF-2 nr 03-065-3182) (**Rys. 20i**). W przypadku nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> nie zarejestrowano dodatkowych pierścieni dyfrakcyjnych (**Rys. 20l**).

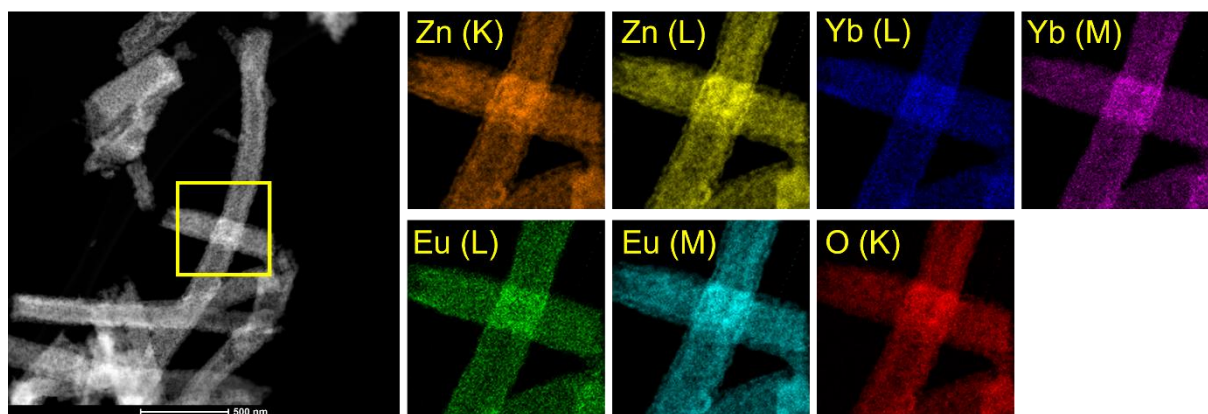






**Rys. 20.** Obrazy uzyskane z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej: STEM, HRTEM oraz dyfrakcja elektronów z nanoobszarów próbek nanowłókien (SAED): a), b), c) ZnO, d), e), f) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, g), h), i) ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz j), k), l) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

W celu dokonania szczegółowej analizy dyspersji pierwiastków w wybranej objętości i długości nanowłókien ZnO jednocześnie domieszkowanych jonami iterbu i europu przeprowadzono mapowanie pierwiastków przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej i spektroskopii dyspersji promieniowania X (**Rys. 21**).



**Rys. 21.** Mapa rozmieszczenia pierwiastków chemicznych w strukturze nanowłókien ceramicznych tlenku cynku domieszkowanych jonami iterbu i europu.

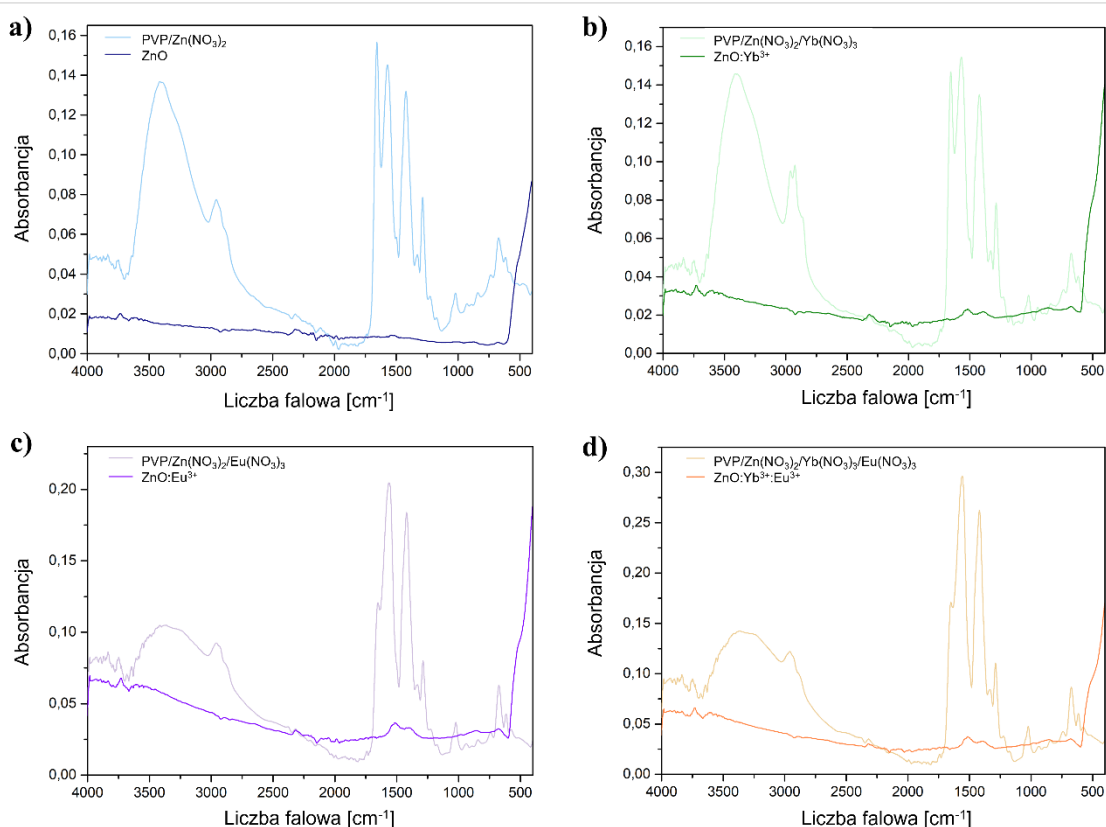
Nadrzędnym celem analizy rozkładu pierwiastków w nanowłóknach hybrydowych było przede wszystkim określenie prawidłowości dobranych parametrów zarówno przygotowania roztworów przedzalniczych, elektroprzędzenia, jak i obróbki termicznej nanostruktur. Jednorodna dyspersja pierwiastków chemicznych w nanowłóknach jest kluczowym czynnikiem zwiększającym efektywność i skuteczność aplikacji fotokatalitycznych. Nanowłókna, dzięki swojemu wysokiemu stosunkowi powierzchni do objętości, oferują unikalne zalety w fotokatalizie, jednakże te zalety mogą być w pełni wykorzystane tylko wtedy, gdy aktywne pierwiastki chemiczne są równomiernie rozmieszczone w matrycy nanowłókien. Na podstawie analizy otrzymanych obrazów wykazano, że nanowłókna  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$  charakteryzowały się równomierną dyspersją wszystkich obecnych w ich składzie pierwiastków chemicznych, co tym samym zapewnia optymalne rozmieszczenie w ich strukturze miejsc aktywnych fotokatalitycznie.

Dodatkowo jednorodne rozmieszczenie pierwiastków w strukturze nanowłókien minimalizuje występowanie lokalnych obszarów, które mogą powodować nierównomierne reakcje redoks i zmniejszać ogólną wydajność procesu fotokatalitycznego [190]. Badania wykazały, że nanowłókna z jednorodnie rozmieszczonymi pierwiastkami fotokatalitycznymi charakteryzują się lepszą absorpcją światła i separacją nośników ładunku, co jest kluczowe dla zwiększenia ich wydajności fotokatalitycznej [191]. Ponadto, jednorodna dyspersja pierwiastków w nanowłóknach może prowadzić do lepszej stabilności mechanicznej i trwałości materiałów fotokatalitycznych. Jest to szczególnie ważne dla aplikacji wymagających długotrwałej ekspozycji na warunki środowiskowe, gdzie nierównomierna dyspersja mogłaby

prowadzić do degradacji materiału i utraty aktywności katalitycznej z upływem czasu [192].

#### 4.4 Analiza widm uzyskanych z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera

Widma FTIR zarejestrowane dla liczby falowej z zakresu 4000 do 500  $\text{cm}^{-1}$  wszystkich otrzymanych próbek nanowłókien polimer-prekursor i ceramicznych przedstawiono na **Rys. 22**.



**Rys. 22.** Widma FTIR nanowłókien bezpośrednio po elektroprzędzeniu i po procesie wysokotemperaturowej obróbki termicznej w 500°C: a) PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  i ZnO, b) PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}$ , c) PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ , d) PVP/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Yb}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  i  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ .

Widma spektroskopowe nanowłókien przed wysokotemperaturową obróbką termiczną potwierdziły obecność pasm charakterystycznych dla zastosowanego w trakcie przygotowania roztworów przedzalnicznych materiału polimerowego w postaci PVP, odpowiadających wiązaniom rozciągającym O – H, symetrycznym wiązaniom  $\text{CH}_2$  obecnym w głównym łańcuchu cząsteczki poli(winylopirolidonu), wiązaniom

rozciągającym C = O, drganiom rozciągającym C – N oraz wiązaniom C – C (**Tab. 6**) [193]. Ponadto, w zakresie liczby falowej  $\sim 1300-1600\text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano występowanie pasm wiązań rozciągających N – O charakterystycznych dla grup azotanowych, wynikających z zastosowanych prekursorów ceramicznych w postaci soli azotanów. Na widmach FTIR nanowłókien po procesie kalcynacji w  $500^\circ\text{C}$  stwierdzono występowanie drgań zginających Zn – O oraz drgań rozciągających Zn – O, które wskazują na obecność nanokrystalicznego tlenku cynku [194]. Brak pasm pochodzących od wiązań występujących w cząsteczkach PVP wskazuje na całkowitą degradację materiału organicznego w trakcie obróbki termicznej nanowłókien polimer-prekursor i otrzymanie finalnego materiału w postaci nanowłókien ceramicznych [195].

Ponadto, w obszarze liczby falowej między  $1700$  i  $400\text{ cm}^{-1}$  odpowiedzialnym za identyfikację materiału tzw. obszarze odcisku palca FTIR (*fingerprint region*) zaobserwowano trzy pasma o niskiej intensywności, które można przypisać pozostałościom soli prekursorów w postaci azotanów (położenie pasm dla wartości liczby falowej równej  $1570$  oraz  $1424\text{ cm}^{-1}$ ). Najbardziej intensywne pasmo zaobserwowano w przedziale liczby falowej  $580-470\text{ cm}^{-1}$ , który odpowiada za powstawanie wiązań chemicznych w tlenkach metali.

**Tab. 6.** Identyfikacja pasm na widmach FTIR nanowłókien przed i po obróbce termicznej.

Liczba falowa na widmie FTIR nanowłókien [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Rodzaj drgania
Przed obróbką termiczną	Po obróbce termicznej	
3400	-	rozciągające O – H
2928 (2955)	-	symetryczne $\text{CH}_2$ w głównym łańcuchu PVP
1659	-	rozciągające C = O
142 (1424), 1570	-	rozciągające N – O
1287	-	rozciągające C – N
1024	-	C – C
-	1514	$\text{COO}^-$
-	476	zginające i rozciągające Zn – O

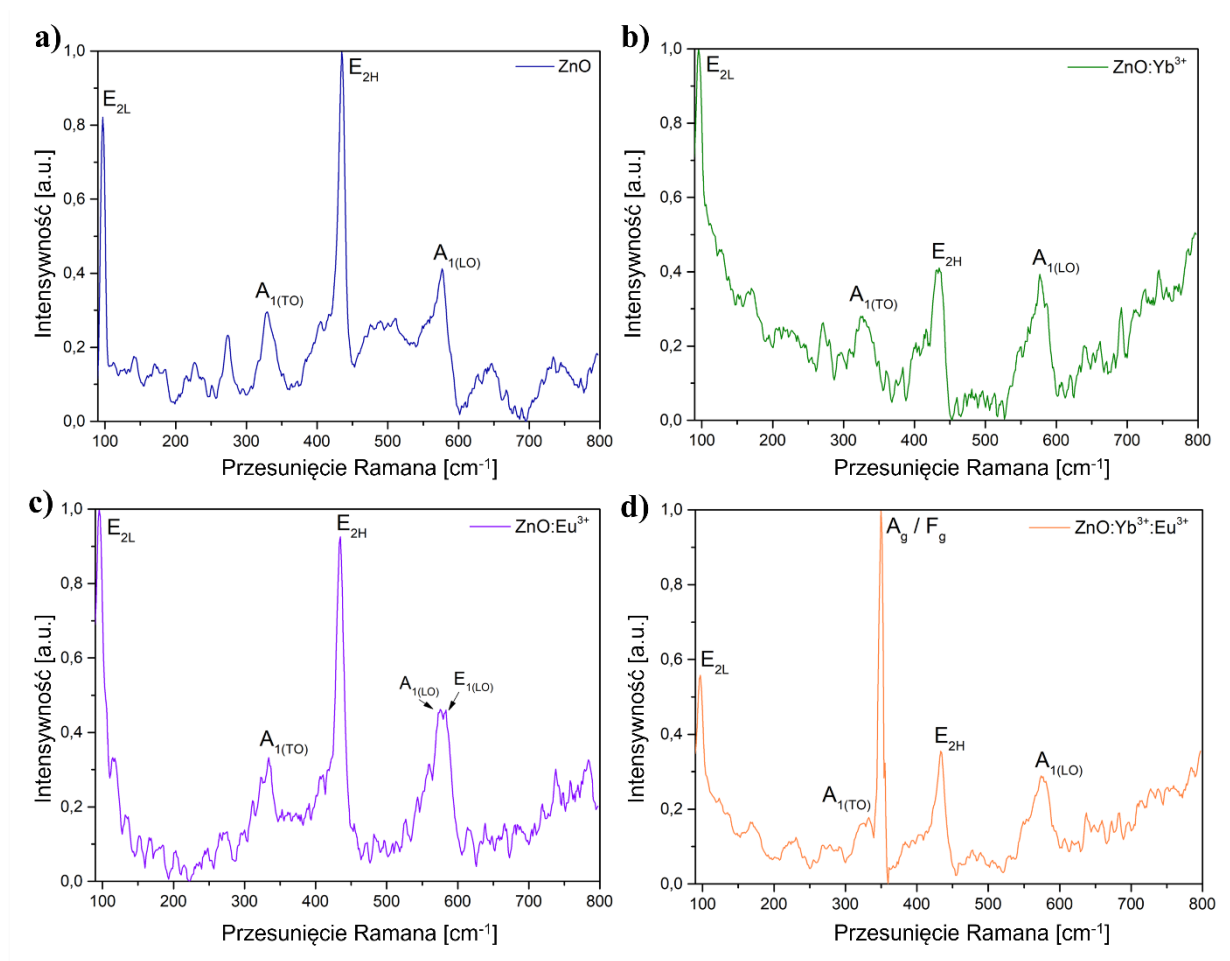
#### 4.5 Analiza widm Ramana

Tlenek cynku krystalizuje w heksagonalnej strukturze wurcytu o symetrii grupy przestrzennej  $P6_3mc$ . Spośród różnych rodzajów drgań występujących w strukturze



wurcytu wyróżnia się drgania aktywne w spektroskopii Ramana i IR oraz aktywne tylko w spektroskopii Ramana. Mody  $A_{1(TO)}$  i  $A_{1(LO)}$  oraz mody  $E_{1(TO)}$  i  $E_{1(LO)}$  są aktywne zarówno w Ramanie, jak i podczerwieni, natomiast mody  $E_2$ , spośród których wyróżniamy mod  $E_{2L}$  (niski) oraz  $E_{2H}$  (wysoki) pozostają aktywne tylko w Ramanie, gdyż nie są związane ze zmianą momentu dipolowego [196–198].

Widma Ramana zarejestrowano dla wszystkich czterech próbek ceramicznych nanowłókien, w wyniku ekscytacji materiału laserem o długości fali równej 514 nm dla zakresu przesunięciu Ramana 100-800  $\text{cm}^{-1}$  (**Rys. 23**).



**Rys. 23.** Widma Ramana nanowłókien ceramicznych: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

Spośród wszystkich zidentyfikowanych pików na widmach Ramana największą intensywnością i najmniejszą szerokością charakteryzuje się pik odpowiedzialny za mod  $E_{2H}$  dla wartości przesunięcia Ramana równej 437  $\text{cm}^{-1}$ , co wskazuje na dobrą krystaliczność nanowłókien o matrycy tlenku cynku [199]. Pik obserwowany przy położeniu 99  $\text{cm}^{-1}$  można przypisać do modu fononowego  $E_{2L}$ , natomiast mod  $A_{1(LO)}$

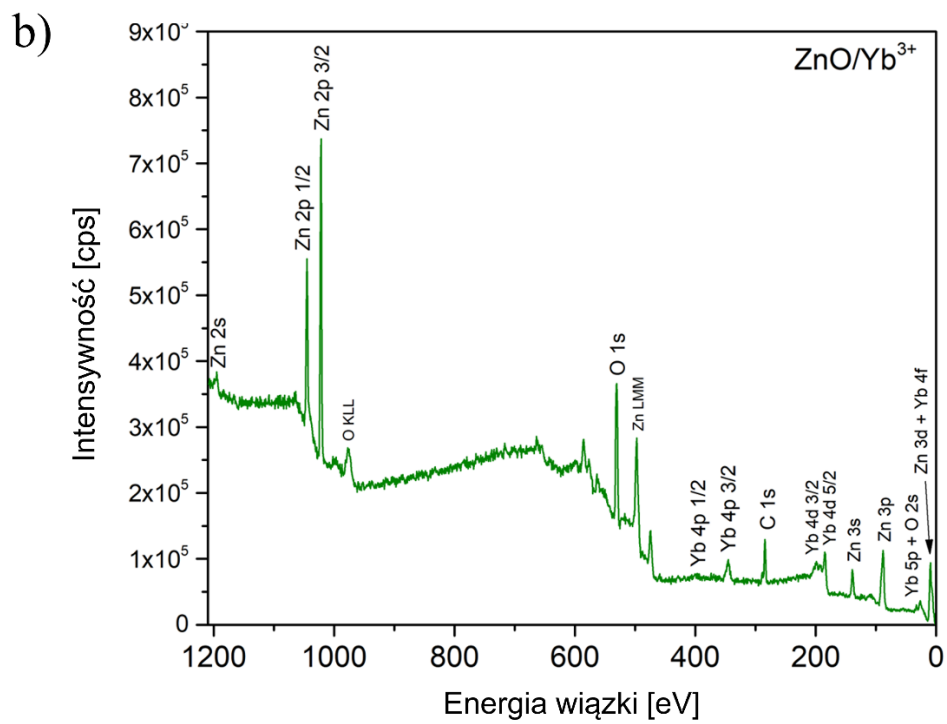
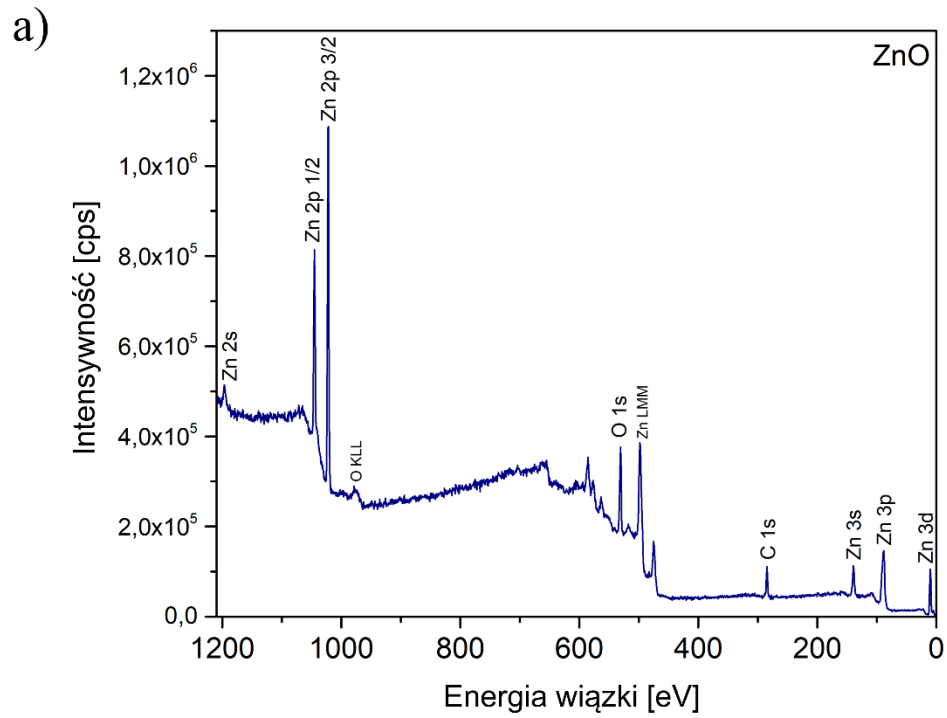


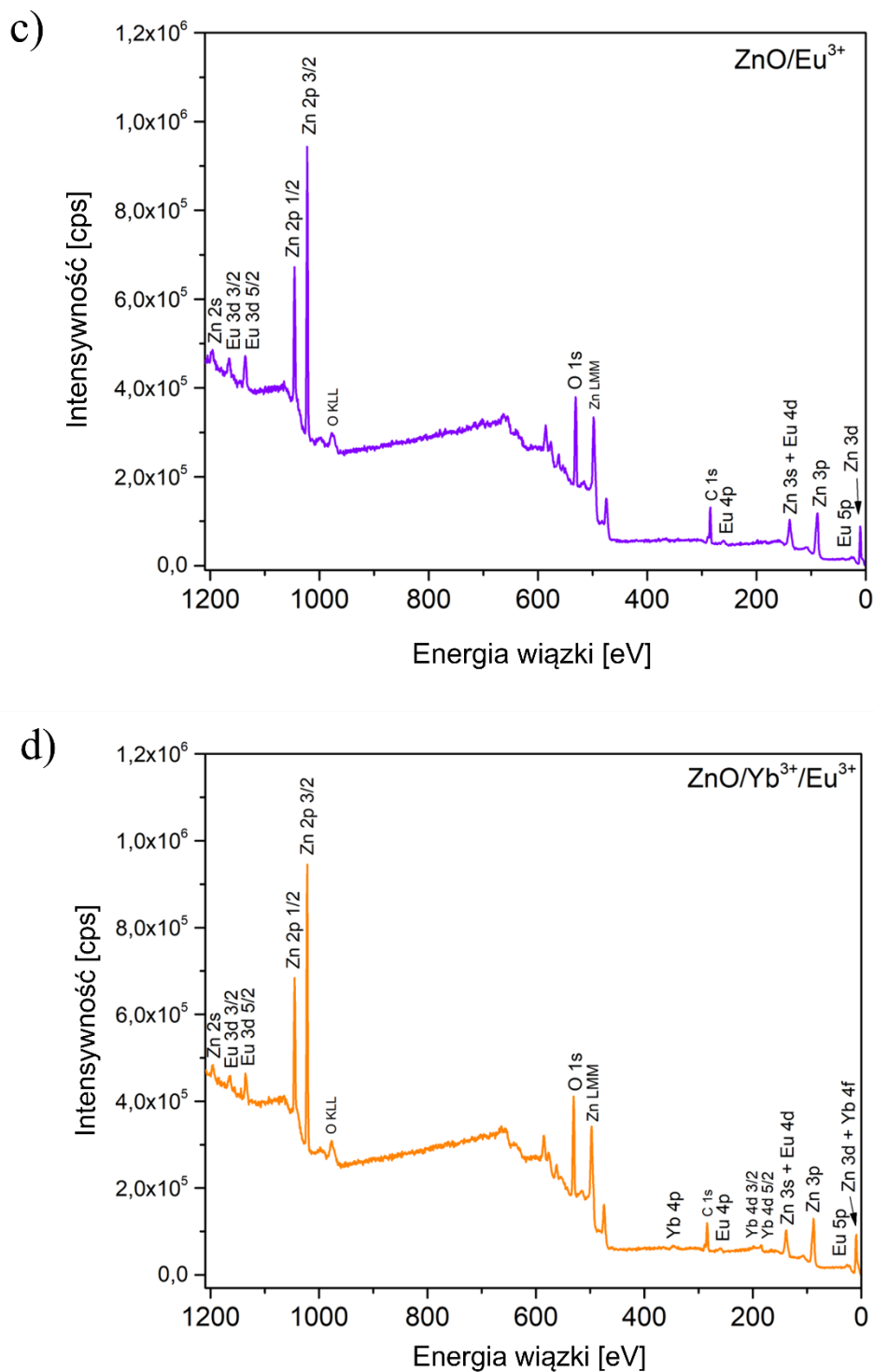
przy  $574\text{ cm}^{-1}$  odpowiada za obecność wakansów tlenowych w strukturze krystalicznej ZnO [200]. Warty uwagi jest fakt, że mod  $A_{1(\text{LO})}$  ulega wypłaszczeniu pod wpływem domieszkowania lantanowcami sieci krystalicznej ZnO, co wskazuje na mniejszą ilość wakansów tlenowych w strukturze nanowłókien tlenku cynku domieszkowanych jonami iterbu i europu (**Rys. 23b,c,d**). Redukcja ilości wakansów tlenowych w strukturze nanowłókien hybrydowych może poprawiać stabilność strukturalną i efektywność transferu ładunków w trakcie procesów fotokatalitycznych. Widmo Ramana drugiego rzędu  $A_{1(\text{TO})}$  związane z fononami strefy granicznej można zaobserwować dla wartości przesunięcia Ramana równej  $331\text{ cm}^{-1}$ . Na widmie próbki nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> można zaobserwować dodatkowy pik dla wartości przesunięcia Ramana równej około  $350\text{ cm}^{-1}$ , nieobecny na pozostałych widmach, który może zostać przypisany symetrycznemu modowi  $A_g$  i zdegenerowanemu modowi  $F_g$ , pochodzących z drgań rozciągających Eu<sub>2</sub> – O i Yb – O w fazie domieszkowania (Eu<sub>1,6</sub>Yb<sub>0,4</sub>)O<sub>3</sub> (**Rys. 23d**) [90,201].

#### 4.6 Analiza XPS

W celu identyfikacji składu pierwiastkowego oraz stanów chemicznych poszczególnych pierwiastków w strukturze nanowłókien ceramicznych przeprowadzono szczegółową analizę badań spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) (**Rys. 24**).

Na podstawie widm przeglądowych XPS badanych próbek wyznaczono stany walencyjne wszystkich pierwiastków chemicznych obecnych w składzie chemicznym badanych nanostruktur. Dla próbki nanowłókien ZnO niedomieszkowanych jonami zaobserwowano następujące stany walencyjne: Zn 2s, Zn 2p, O 1s, C 1s, Zn 3s, Zn 3p oraz Zn 3d (**Rys. 24a**). W przypadku nanowłókien tlenku cynku domieszkowanych jonami europu wyznaczono dodatkowo piki walencyjne: Eu 3d, Eu 4p, Eu 4d oraz Eu 5p (**Rys. 24c**). Próbka ZnO:Yb<sup>3+</sup> charakteryzowała się następującymi dodatkowymi pikami stanów walencyjnych: Yb 4p, Yb 4d, Yb 5p oraz Yb 4f (**Rys. 24b**). Natomiast w przypadku próbki nanowłókien ZnO domieszkowanych jednocześnie jonami europu i iterbu możliwe było przypisanie następujących pików rdzenia stanów walencyjnych: Zn 2s, Eu 3d, Zn 2p, O 1s, Yb 4p, Eu 4p, Yb 4d, Zn 3s, Eu 4d, Zn 3p, Eu 5p, Zn 3d, Yb 4f oraz C 1s (**Rys. 24d**).



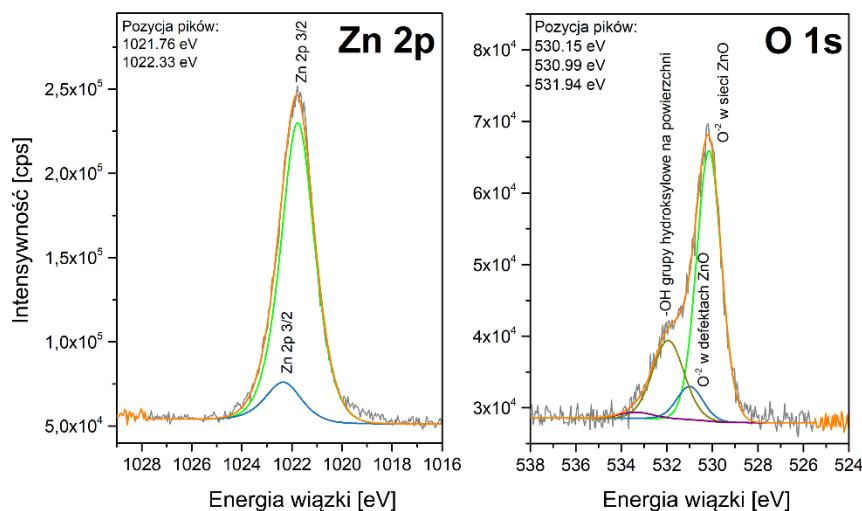


**Rys. 24.** Widma przeglądowe XPS czterech próbek nanowłókien ceramicznych.

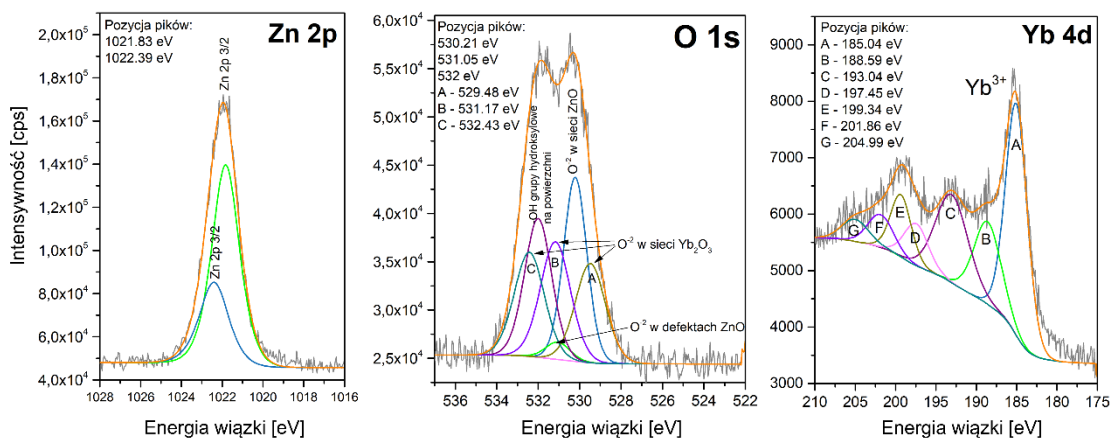
\* cps – liczba zliczeń na sekundę, z ang. *counts per second*.

Analiza widm HR XPS (z ang. *High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy*, wysokorozdzielcza spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich) pozwoliła na określenie stanów chemicznych pierwiastków obecnych w strukturze badanych

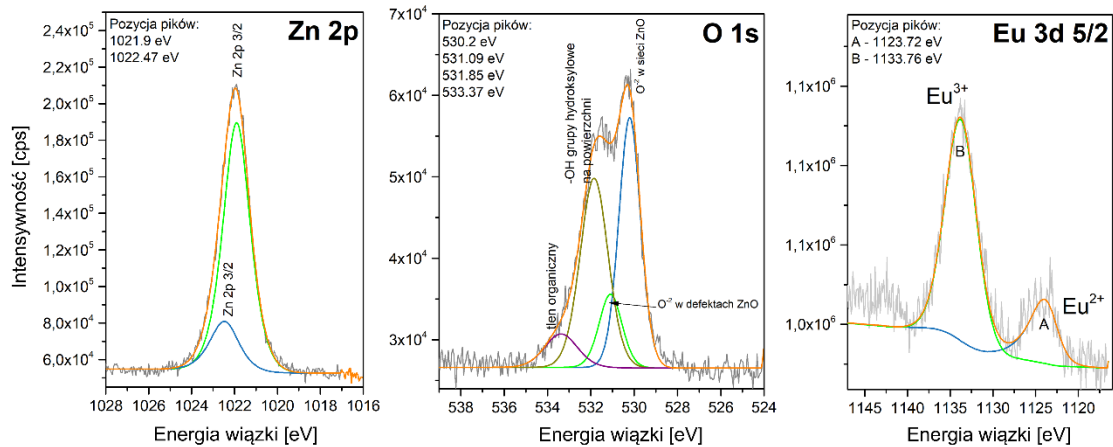
nanowłókien (**Rys. 25-28**). Na podstawie widma HR XPS próbki tlenku cynku domieszkowanej jednocześnie jonami europu i iterbu zaobserwowano sześć pików dla wartości energii wiązki równej: 529,33 eV, 531,02 eV, 532,28 eV, 531,91 eV, 531,05 eV oraz 530,16 eV, które można przypisać odpowiednio  $O^{2-}$  w sieci krystalicznej tlenku iterbu, defektom strukturalnym sieci ZnO oraz grupom hydroksylowym na powierzchni nanostruktur (**Rys. 28**) [202–207]. Dopasowanie powyższych pików z wykorzystaniem funkcji Gaussa pozwoliło na wyznaczenie krzywej odnoszącej się do poziomu rdzeniowego O 1s. Następnie analiza poziomu rdzenia Zn 2p wykazała najbardziej intensywny pik dla wartości energii wiązki równej 1021,7 eV, co odpowiada podpoziomowi Zn 2p<sub>3/2</sub> i potwierdza obecność jonów Zn<sup>2+</sup> w postaci tlenkowej [132,158,205,208–211]. Ponadto stwierdzono, że różnica energii pomiędzy podpoziomami Zn 2p<sub>3/2</sub> i Zn 2p<sub>1/2</sub> wynosi 23,44 eV, co potwierdza istnienie cynku głównie w postaci dwudodatnich jonów (**Rys. 25-28**) [212].



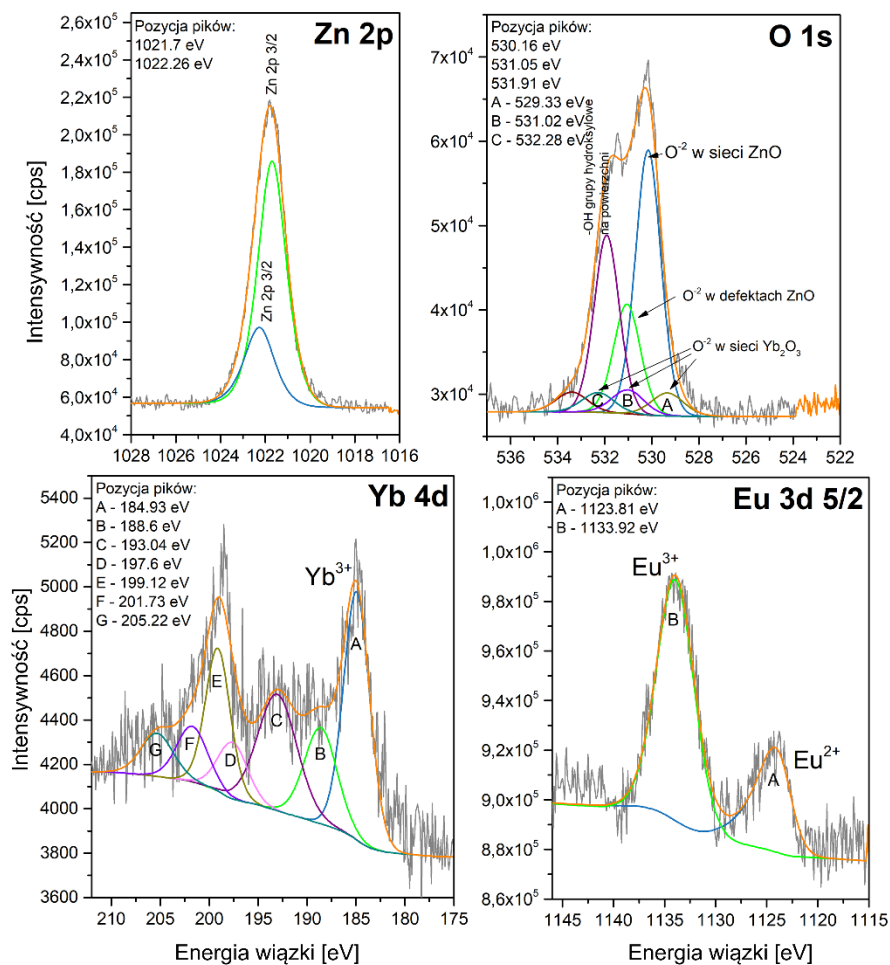
**Rys. 25.** Widmo HR XPS nanowłókien ZnO.



**Rys. 26.** Widmo HR XPS nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>.



Rys. 27. Widmo HR XPS nanowłókien ZnO:Eu<sup>3+</sup>.



Rys. 28. Widmo HR XPS nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

Przedstawione badania XPS wykazały pomyślną inkorporację jonów iterbu i europu do sieci krystalicznej tlenku cynku. Pierwiastki ziem rzadkich charakteryzują się najbardziej stabilnym stopniem utlenienia <sup>3+</sup>, ale niektóre z nich mogą być również dwuwartościowe, m.in. Yb i Eu. Widma podpoziomów rdzeniowych Eu 3d<sub>5/2</sub> w zakresie

energii wiązki od 1145 do 1115 eV wykazały obecność dwóch pików w pozycjach 1123,81 eV oraz 1133,92 eV, które przypisano obecności jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystalicznej ZnO (**Rys. 27, 28**) [57,213–216]. Atomowy skład pierwiastkowy w próbce  $\text{ZnO:Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$  wyniósł 67,8% i 32,2%, odpowiednio dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{2+}$ , co potwierdza przewagę trójwartościowych jonów europu w strukturze tlenku cynku (**Tab. 7**). Iterb został wbudowany do sieci krystalicznej tlenku cynku w postaci jonów  $\text{Yb}^{3+}$ , co zostało potwierdzone siedmioma pikami z przypisanym dopasowaniem funkcji Gaussa w widmach poziomego rdzeniowego Yb 4d (**Rys. 26, 28**). Na podstawie widma Yb 4d można wyróżnić dwa piki o największej intensywności odpowiadające podpoziomom rdzeniowym Yb 4d<sub>5/2</sub> i Yb 4d<sub>3/2</sub> z pozycjami pików odpowiednio, 184,93 eV i 199,12 eV, co potwierdza istnienie trójwartościowych jonów iterbu w sieci ZnO [202,207,214].

**Tab. 7.** Procentowy skład atomowy wytworzonych próbek nanowłókien ceramicznych [at%].

Nanowłókna	Zn [at%]	O [at%]	Eu [at%]	Yb [at%]	C [at%]
ZnO	24,8	40,2	-	-	35
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	12,2	46	-	4,5	37,4
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	15,9	40,4	1,3	-	42,3
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	16,3	44,6	1,1	1	44,6

\* obecność węgla spowodowana jest zaadsorbowanymi na powierzchni nanowłókien zanieczyszczeniami z powietrza.

**Tab. 8.** Położenie pików poziomów rdzeniowych w analizowanych próbkach nanowłókien.

Próbka	Zn 2p <sub>3/2</sub> [eV]	Obszar [%]	O 1s [eV]	Obszar [%]	Eu 3d <sub>5/2</sub> [eV]	Obszar [%]	Yb 4d [eV]	Obszar [%]
ZnO	1021,76 1022,30	88,1 11,9	530,15 530,99 531,94	65,5 8,5 24	-	-	-	-
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	1021,83 1022,39	69,9 30,1	530,21 531,05 532,00 529,48 531,17 532,43	23,6 2,3 20,8 16,5 19,5 17,3	-	-	185,04 188,59 193,04 197,45 199,34 210,86 204,99	36,4 16 20,7 7,3 9,3 6,1 4,2
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	1021,90 1022,47	82,8 17,2	530,20 531,90 531,85	40,3 12,4 39,2	1123,72 1133,76	23,3 76,7	-	-

ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	1021,70 1022,26	75,1 24,9	530,16	39,9	1123,81 1133,92	32,3 67,8	184,93	28,9
			531,05	17,3			188,60	13,9
			531,91	26,4			193,04	20,3
			529,33	4,4			197,60	7,3
			531,02	4,6			199,12	15,8
			532,28	3,8			201,73	7,6
							205,33	6,2

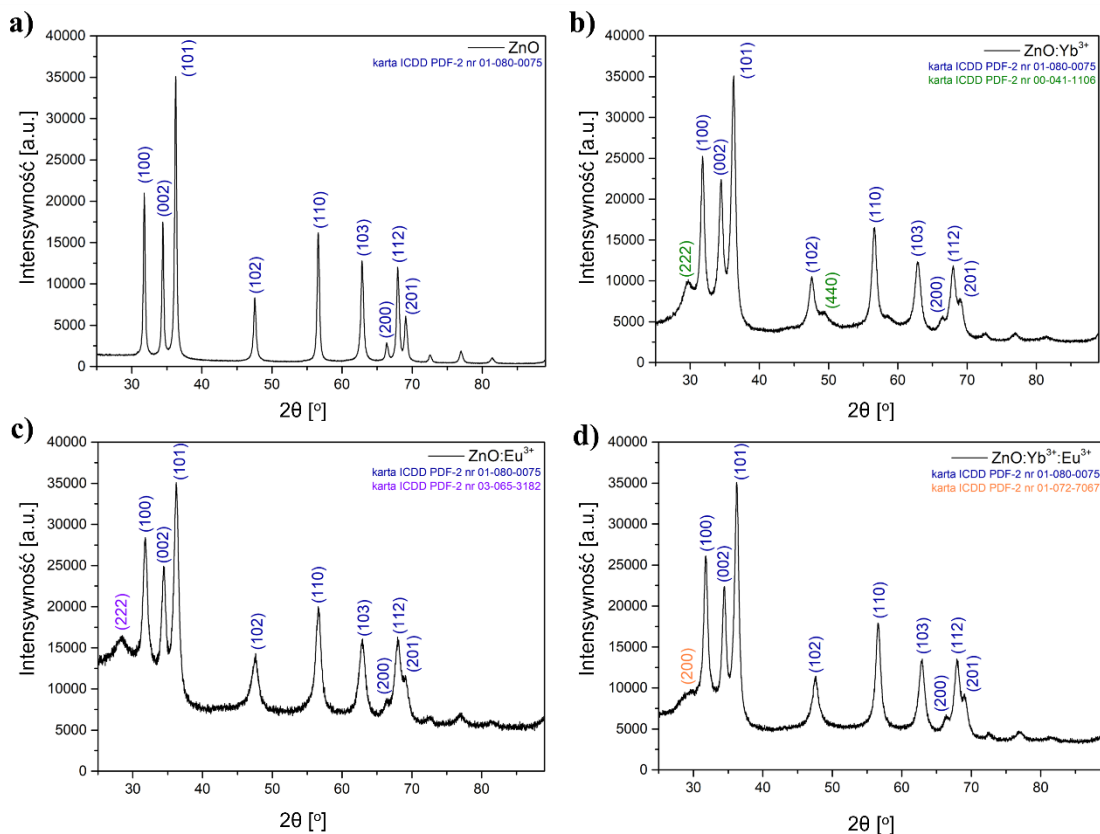
Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 8 można stwierdzić zmiany w pozycji pików poziomu rdzeniowego Zn 2p<sub>3/2</sub>, który dla niedomieszkowanych nanowłókien ZnO posiada pozycję pików 1021,76 eV oraz 1022,30 eV, natomiast ulega przesunięciu w stronę wyższych energii wiązki w przypadku próbki ZnO domieszkowanej osobno europem i iterbem, co sugerować może zmianę otoczenia chemicznego pierwiastka cynku poprzez wprowadzenie domieszek jonów obcych, w wyniku tworzenia dodatkowych stanów elektronowych i zmian w lokalnych potencjałach elektrostatycznych. Warty uwagi jest również fakt, że poziom rdzeniowy Zn 2p<sub>3/2</sub> analizowanej próbki ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> posiada dwa piki o wartości energii wiązki równej 1021,70 eV oraz 1022,26 eV, więc o nieznacznie niższych wartościach energii w porównaniu do niedomieszkowanych nanowłókien ZnO, czego przyczyną mogą być bardziej złożone zmiany w lokalnym otoczeniu chemicznym cynku lub stabilizacja pewnych defektów strukturalnych ZnO przez jednoczesną obecność domieszek w postaci jonów europu i iterbu jednocześnie [211,217].

#### 4.7 Analiza dyfraktogramów rentgenowskich

Analizę struktury krystalicznej nanowłókien ZnO niedomieszkowanych i hybrydowych przeprowadzono na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich zarejestrowanych dla wartości kąta 2 $\theta$  od 25 do 80° (**Rys. 29**).

W rezultacie wysokotemperaturowej obróbki termicznej nanowłókien polimer-prekursor w 500°C zaobserwowano krystaliczną strukturę wurcytu o wyraźnie określonych wskaźnikach Millera: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) i (201) zgodnie z kartą ICDD PDF-2 nr 01-080-0075 (**Rys. 29a,b,c,d**). Ponadto wyniki analizy nanowłókien domieszkowanych jonami Yb, Eu oraz Yb:Eu wskazują na znaczne poszerzenie linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla struktury kryształów tlenku cynku w stosunku do niedomieszkowanych nanostruktur oraz prezentują refleksy potwierdzające obecność w strukturze próbek dodatkowych faz krystalicznych (**Rys. 29b,c,d**). Poszerzenie linii dyfrakcyjnych domieszkowanych nanowłókien ZnO

na widmach XRD związane jest z wewnętrznym odkształceniem sieci krystalicznej ZnO, które spowodowane jest obecnością obcych atomów w strukturze wurcytu, a następnie powstawaniem defektów strukturalnych przy jednoczesnej redukcji wielkości krystalitów. Mniejsza intensywność refleksów w analizowanych próbkach ZnO domieszkowanych Eu, Yb i Yb:Eu w porównaniu do intensywności pików ZnO związana jest z różnicami promieni jonowych  $Zn^{2+}$  (0,88 Å),  $Yb^{3+}$  (1,01 Å) oraz  $Eu^{3+}$  (1,09 Å) (**Rys. 29b,c,d**). Ponadto, zaobserwowano nieznaczne przesunięcie linii dyfrakcyjnych domieszkowanych nanowłókien tlenku cynku w kierunku niższych wartości kątowych, co wynika przede wszystkim z naprężeń sieci krystalicznej związanych z procesem domieszkowania jonami obcymi i może prowadzić do anizotropowej redukcji sieci krystalicznej, a w konsekwencji do jej deformacji [218].



**Rys. 29.** Widma XRD nanowłókien ceramicznych: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

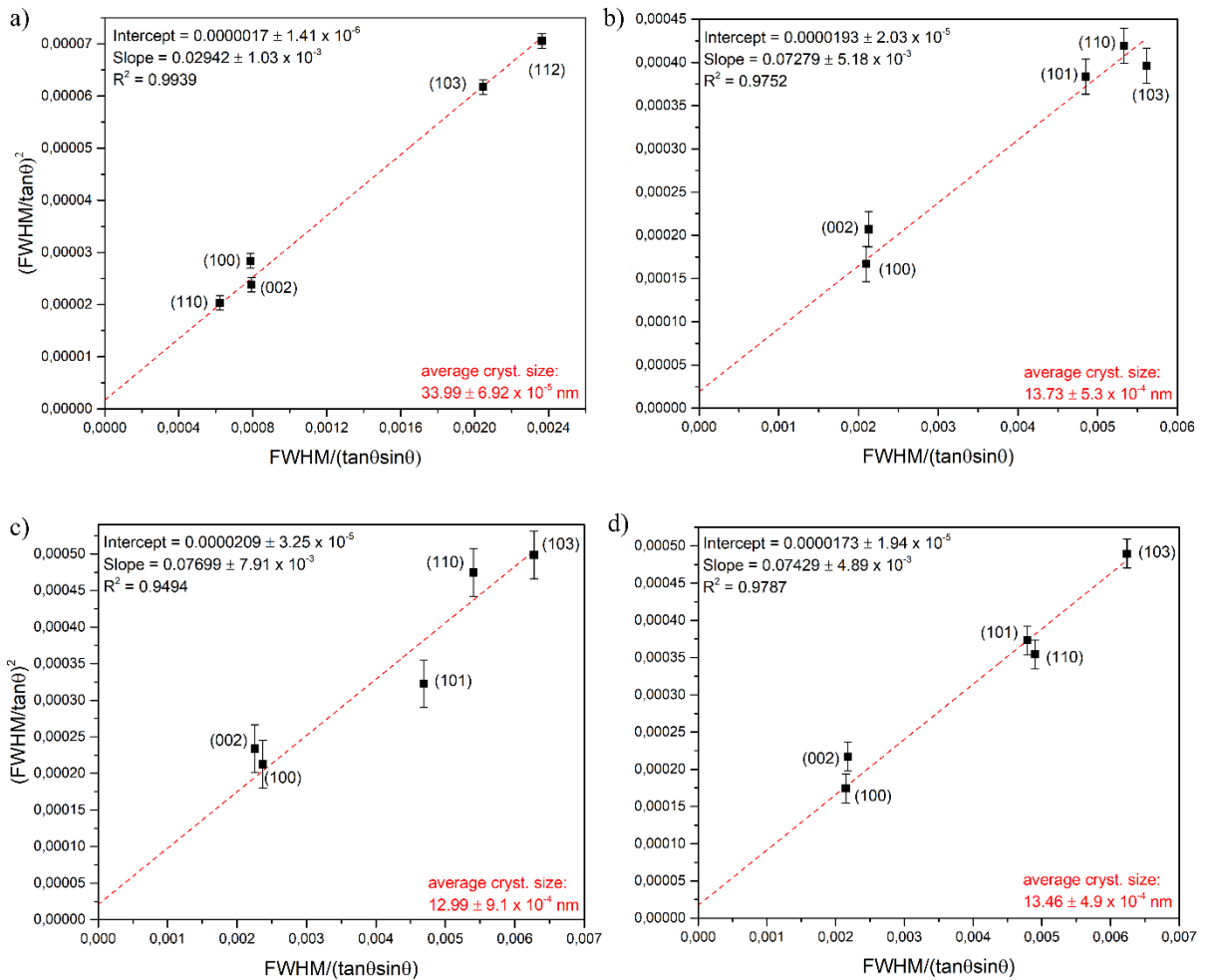
Widmo XRD nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup> charakteryzuje się obecnością dodatkowych wskaźników Millera: (222) oraz (440) (**Rys. 29b**), natomiast widmo nanostruktur ZnO:Eu<sup>3+</sup> - (222) (**Rys. 29c**), według kart ICDD PDF-2 kolejno nr 00-041-1106 oraz 03-065-3182, co wskazuje na obecność fazy sześcienniej tlenku iterbu w próbce ZnO:Yb<sup>3+</sup>



i sześcienniej tlenku europu w próbce  $\text{ZnO:Eu}^{3+}$ . Tworzenie się faz  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  i  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  można przypisać utrudnionemu włączaniu jonów trójdotatnich iterbu i europu do sieci krystalicznej tlenku cynku ze względu na różnice w promieniach jonowych [219]. Podobną sytuację zaobserwowano dla próbki nanowłókien  $\text{ZnO:Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ , w której linie dyfrakcyjne  $\text{ZnO}$  również uległy poszerzeniu, a także wyznaczono dodatkowy refleks odpowiadający wskaźnikowi Millera – (200) charakterystycznemu dla sześcienniej fazy tlenku iterbu europu  $(\text{Eu}_{1,6}\text{Yb}_{0,4})\text{O}_3$  (zgodnie z kartą ICDD PDF-2 nr 01-072-7067) (**Rys. 29d**). Ponadto, charakterystyczną własnością tlenków fazy mieszanej  $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x$  jest tworzenie roztworów stałych w całym zakresie wartości  $x$ , co zostało również potwierdzone w innej pracy [220].

Średnia wielkość krystalitów została wyznaczona z wykorzystaniem metody Haldera-Wagnera, która zakłada, że poszerzenie linii dyfrakcyjnych na widmach XRD wynika nie tylko z różnic w wielkości krystalitów, ale także naprężeń wewnętrznych w materiale. Z tego też względu jest to metoda bardziej dokładna w porównaniu do metody wyznaczania średniej wielkości krystalitów z wykorzystaniem równania Scherrera, gdyż pozwala na oddzielenie efektów poszerzenia linii dyfrakcyjnych związanych z wielkością krystalitów i mikronaprężeniami sieci krystalicznej [221,222]. W celu obliczenia średniej wielkości krystalitów oraz naprężeń struktury krystalicznej każdej z badanych próbek wybrano pięć refleksów o najwyższej intensywności i odczytano ich pełną szerokość połówkową. Następnie, po zastosowaniu równań (2-5) zgodnie z metodą Haldera-Wagnera wykreślono zależności regresji liniowej dla pięciu punktów  $\left(\frac{FWHM}{\tan\theta}\right)^2$  w funkcji  $\frac{FWHM}{\tan\theta\sin\theta}$ . Nachylenie prostej (na wykresie *slope*) jest związane z mikronaprężeniami, natomiast punkt przecięcia prostej z osią y (na wykresie *intercept*) pozwala na obliczenie średniej wielkości krystalitów (**Rys. 30**). Wyznaczone wartości średniej wielkości krystalitów wynosiły odpowiednio 33,99 nm, 13,7 nm, 12,99 nm i 13,46 nm dla niedomieszkowanych nanowłókien  $\text{ZnO}$  (**Rys. 30a**), domieszkowanych iterbem (**Rys. 30b**), europem (**Rys. 30c**) i jednocześnie iterbem i europem (**Rys. 30d**). Ponadto zaobserwowano wzrost naprężeń sieci krystalicznej od wartości 0,0026 dla nanowłókien  $\text{ZnO}$  (**Rys. 30a**) do wartości 0,0091 charakteryzującej naprężenia struktury nanowłókien  $\text{ZnO:Eu}^{3+}$  (**Rys. 30c**). Uzyskane wyniki wskazują na wzrost odkształcenia sieci krystalicznej tlenku cynku na skutek domieszkowania jonami atomów obcych, przy jednoczesnej redukcji wielkości krystalitów w nanowłóknach hybrydowych

(ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> i ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>), co zostało również potwierdzone na dyfraktogramach rentgenowskich (Rys. 29).



**Rys. 30.** Wykresy Haldera-Wagnera pięciu najbardziej intensywnych refleksów na dyfraktogramach rentgenowskich nanowłókien: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

#### 4.8 Analiza powierzchni właściwej (BET) oraz rozkładu wielkości porów (BJH)

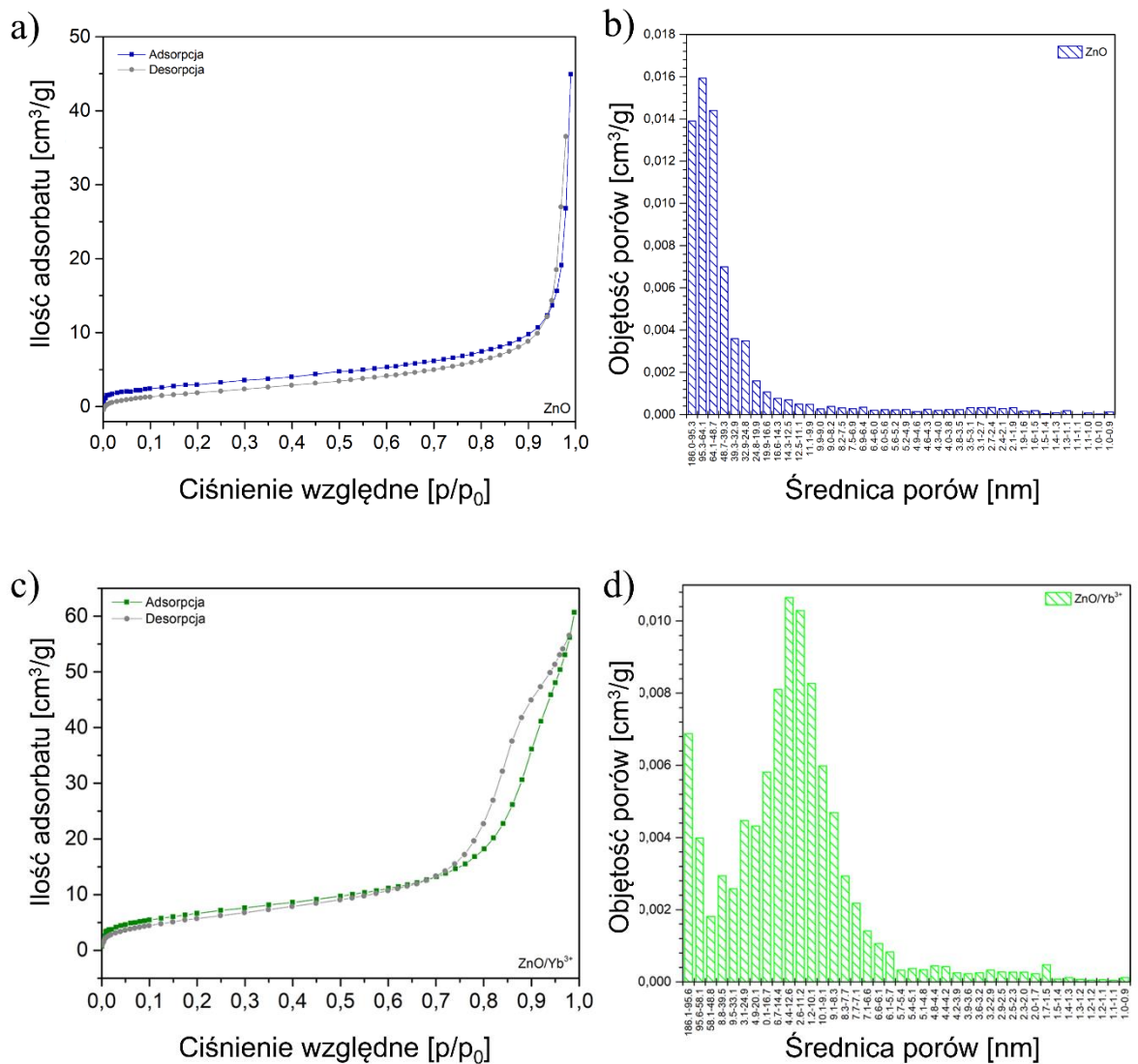
Metoda Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) poprzez adsorpcję gazów na powierzchni badanego materiału, pozwala na wyznaczenie jego powierzchni właściwej, która jest kluczowa w ocenie potencjalnego zastosowania go w katalizie lub adsorpcji. Z kolei metoda Barretta-Joynera-Halenda (BJH) umożliwia analizę rozkładu wielkości porów obecnych w materiale, bazując na izotermach desorpcji, co pozwala uzyskiwać informacje na temat mezoporowatości materiału.

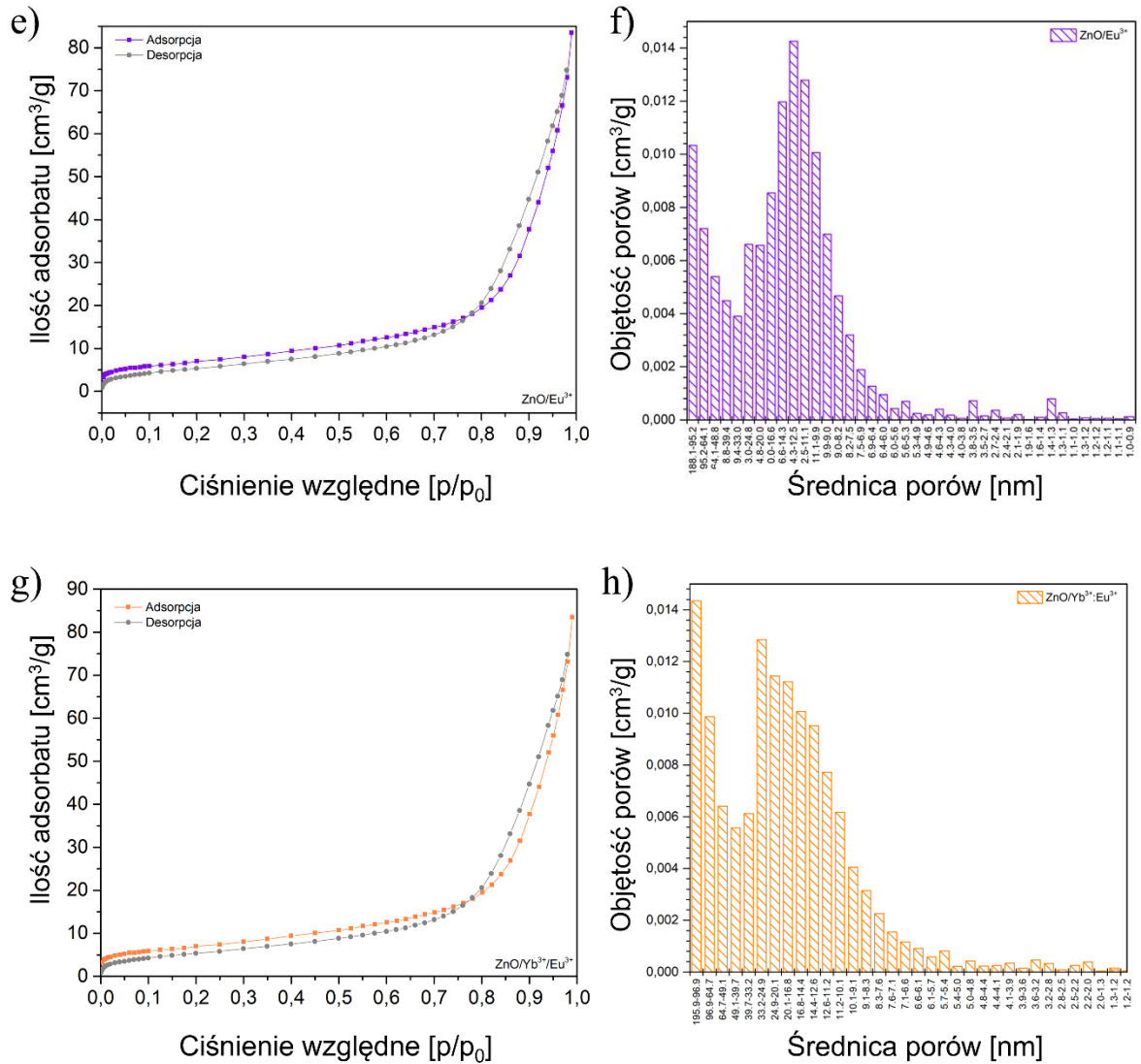
Na podstawie kształtu izoterm adsorpcji i desorpcji cząsteczek gazu na powierzchni badanych próbek można zaklasyfikować materiały do odpowiedniej grupy ze względu na charakterystykę porowatości analizowanych materiałów. Bazując na przeprowadzonej analizie BET stwierdzono, że nanowłókna ZnO niedomieszkowane charakteryzowały się typowym kształtem izotermi typu II według klasyfikacji IUPAC (**Rys. 31a**) [223,224], co oznacza, że materiał ten jest kategoryzowany jako makroporowaty, a izoterma wskazuje na początkowy liniowy wzrost i monowarstwowe pokrycie adsorbentem z kolejną adsorpcją wielowarstwową. W przypadku izoterm adsorpcji-desorpcji pozostałych trzech próbek nanowłókien hybrydowych, charakterystyka izoterm wskazuje na typ IVa, a więc struktury mezoporowate, które w początkowej fazie adsorpcji zachowują się podobnie do izotermi typu II, ale w dalszym etapie występuje charakterystyczna pętla histerezy, będąca wynikiem kondensacji kapilarnej na mezoporach w przypadku, gdy wielkość porów przekracza pewną krytyczną wartość zależną od układu adsorpcji i temperatury (dla adsorpcji azotu w porach cylindrycznych w temperaturze 77 K histereza zaczyna występować dla porów większych niż ~4 nm) [225–227] (**Rys. 31c,e,g**). Dalsza analiza wartości powierzchni właściwej nanowłókien ceramicznych wykazała, że domieszkowanie struktury krystalicznej ZnO jonami iterbu i europu spowodowało wzrost wartości powierzchni właściwej od wartości 11,44 m<sup>2</sup>/g dla niedomieszkowanych nanostruktur ZnO do wartości ponad dwukrotnie wyższej 27,49 m<sup>2</sup>/g dla nanowłókien ZnO:Eu<sup>3+</sup> (**Tab. 9**). Ponadto analiza BJH rozkładu i wielkości porów na powierzchni elektroprzędzonych nanowłókien ceramicznych wykazała spadek średniej wielkości porów wraz z domieszkowaniem ZnO jonami atomów obcych. Najniższą wartością średniej wielkości porów zarówno przy adsorpcji, jak i desorpcji charakteryzowała się próbka nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>, natomiast najwyższą wartością – niedomieszkowane nanowłókna ZnO (**Tab. 9**).

**Tab. 9.** Wyniki pomiarów BET i BJH nanowłókien ceramicznych.

Nanowłókna	BET [m <sup>2</sup> /g]	Wsp. korelacji	Średnica porów przy adsorpcji (BJH) [nm]	Średnica porów przy desorpcji (BJH) [nm]
ZnO	11,44	0,99 ↑	17,8	21,17
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	24,19	0,99 ↑	12,5	11,63
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	27,49	0,99 ↑	12,6	13,07
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	24,9	0,99 ↑	15,36	16,24

Na podstawie wykresów rozkładu średnic porów nanowłókien ceramicznych zaobserwowano także, że najwyższą objętość porów próbki ZnO stanowią pory o wielkości z przedziału 64,1-95,3 nm, które klasyfikuje się jako makropory i w materiałach, w których stanowią główny rodzaj porów odgrywają kluczową rolę przy przemieszczaniu się cząsteczek np. w nośnikach katalitycznych (**Rys. 31b**). W przypadku próbek nanowłókien domieszkowanych jonami iterbu i europu analiza BJH wykazała charakter mezoporowaty z zakresem największej objętości porów w przedziale od 4,3 do 33,3 nm (**Rys. 31d,f,h**). Otrzymane wyniki analizy BET i BJH potwierdzają w głównej mierze mezoporowaty charakter wytworzonych nanowłókien ceramicznych, który stanowi wysoce pożądaną własność materiałów w zastosowaniach katalitycznych i fotokatalitycznych.





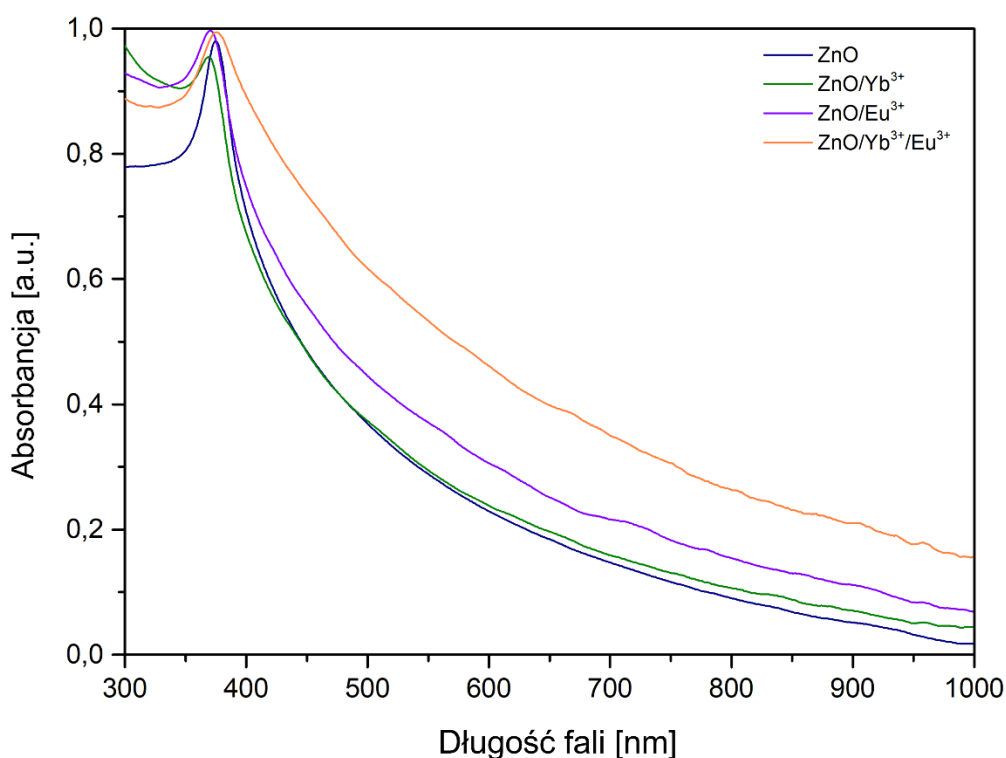
**Rys. 31.** Izotermi adsorpcji-desorpcji gazu w postaci azotu cząsteczkowego (N<sub>2</sub>) oraz rozkład wielkości porów nanowłókien: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

#### 4.9 Analiza własności optycznych

Analiza widma absorbancji w funkcji długości fali umożliwia identyfikację zakresów fal, w których materiał efektywnie absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne, co jest istotne dla zrozumienia interakcji światła z badanym materiałem. Z kolei wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej oparte na metodzie Tauc'a pozwala na określenie charakteru przewodnictwa elektronowego materiału.

Badania własności optycznych ceramicznych jednowymiarowych nanostruktur przeprowadzono na podstawie analizy widm UV/Vis (**Rys. 32**). Wszystkie poddane analizie próbki nanowłókien charakteryzowały się maksimum absorpcji w zakresie

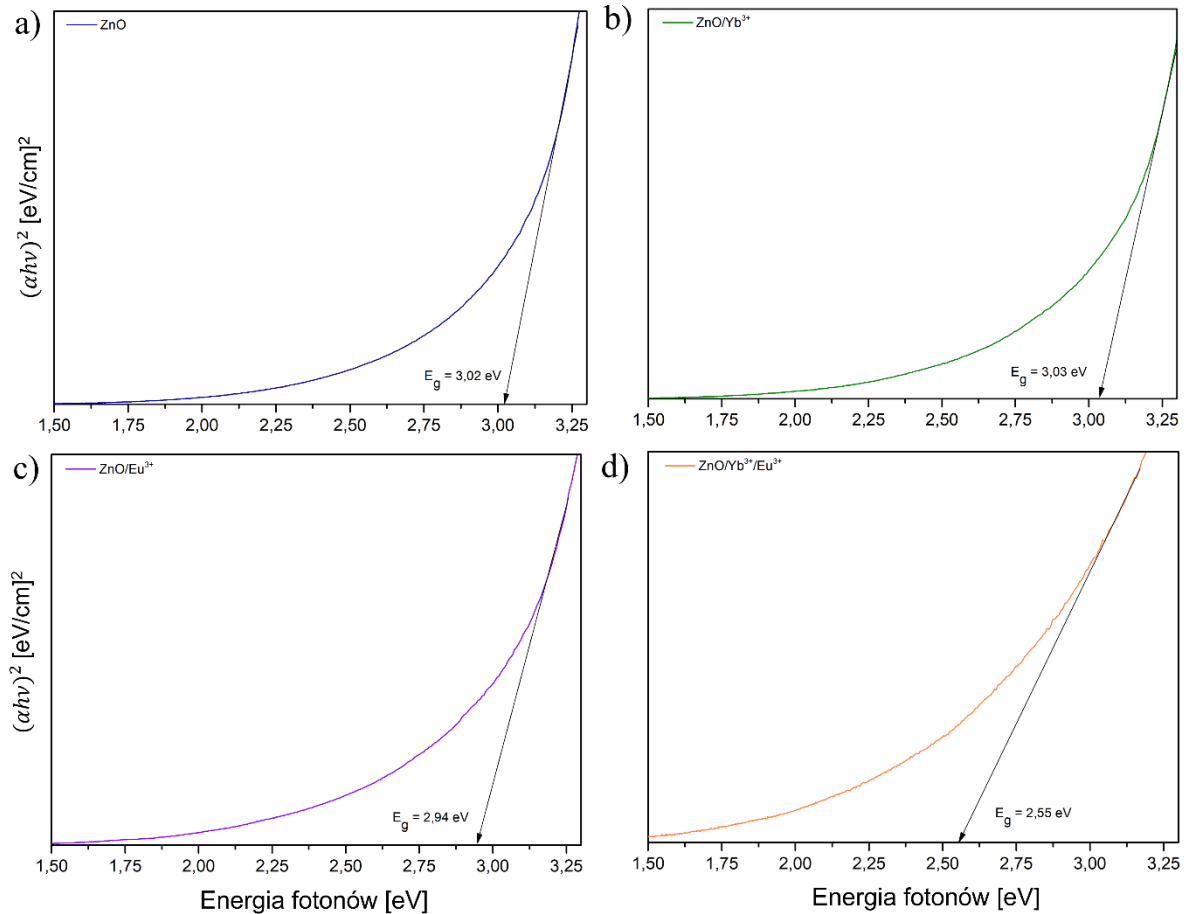
bliskiego ultrafioletu, o długości fali 375, 369, 371 oraz 376 nm, odpowiednio dla ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>. Nieznaczne przesunięcie maksimum absorpcyjnego ku krótszym długościom fali nanowłókien ZnO domieszkowanym iterbem i europem w porównaniu z niedomieszkowanymi nanowłóknami ZnO prawdopodobnie wynika z różnic w promieniach atomowych Zn<sup>2+</sup> (0,88 Å), Yb<sup>3+</sup> (1,01 Å) i Eu<sup>3+</sup> (1,09 Å), które podczas kalcynacji zostały włączone do sieci krystalicznej tlenku cynku i podstawione w miejsce atomów cynku. Zależność tę wyjaśnia reguła Goldschmidta-Paulinga [228]. Modyfikacja sieci krystalicznej ZnO jonami europu i iterbu pozwoliła na uzyskanie nanostruktur hybrydowych charakteryzujących się przesuniętą krawędzią absorpcji w kierunku fal dłuższych i absorpcją promieniowania zarówno w zakresie ultrafioletowym, jak i widzialnym, co zaobserwowano także w pracy [229].



**Rys. 32.** Widma UV/Vis nanowłókien ceramicznych.

Dalszą analizę własności optycznych nanowłókien ceramicznych ZnO i domieszkowanych nanowłókien ZnO przeprowadzono w oparciu o obliczenia szerokości pasma wzbronionego w badanych materiałach. Zależności  $(\alpha h\nu)^2$  w funkcji energii fotonów opracowane dla każdej z próbek zostały przedstawione na **Rys. 33**. Szerokości przerwy energetycznej półprzewodnikowych nanostruktur jednowymiarowych zostały określone na podstawie liniowej ekstrapolacji części wykresu

na oś energii fotonów. Wartość przerwy energetycznej niedomieszkowanych nanowłókien ZnO wyniosła 3,02 eV, co jest wartością znacznie niższą niż w przypadku konwencjonalnego tlenku cynku (3,37 eV w temperaturze pokojowej [230]) (**Rys. 33a**).



**Rys. 33.** Szerokość pasma wzbronionego wyznaczona na podstawie zależności  $(\alpha h\nu)^2$  w funkcji energii fotonów nanowłókien: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

Takie zjawisko może być związane między innymi ze zmianami w strukturze ZnO, np. poprzez jego domieszkowanie. Jednakże widma XRD nanowłókien ZnO wykluczyły obecność innych faz niż fazy krystalicznej heksagonalnego wurcytu. Redukcja wymiarów materiału do rozmiarów nanometrycznych powinna skutkować zwiększeniem wartości  $E_g$  materiału ze względu na modyfikację poziomów elektronowych. W rezultacie stwierdzono, że zmniejszenie przerwy energetycznej elektroprzędzonych nanostruktur ceramicznych ZnO jest efektem zmian w stopniach utlenienia wywołanych niedoskonałościami strukturalnymi w postaci np. wakansów tlenowych, co zostało również potwierdzone obecnością pików  $A_{1(LO)}$  na widmach Ramana (**Rys. 23a**) [230–



232]. Najwyższą wartość szerokości przerwy energetycznej odnotowano dla nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup> i wyniosła ona 3,03 eV (**Rys. 33b**), w porównaniu do wartości 3,02 eV dla niedomieszkowanych nanostruktur ZnO, co prawdopodobnie wynika ze zmniejszonych długości wiązań Zn – O w wyniku podstawienia Zn<sup>2+</sup> jonami Yb<sup>3+</sup> [228]. Przeciwnie zjawisko zaobserwowano w przypadku próbki ZnO:Eu<sup>3+</sup>, gdzie wyższa absorpcja promieniowania w zakresie światła widzialnego, w porównaniu do nanowłókien ZnO, skutkowałą zmniejszeniem przerwy pasma optycznego do wartości 2,94 eV i wynikała głównie z przeniesienia ładunku między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa tlenku cynku w odniesieniu do poziomów 4f jonów Eu<sup>3+</sup> (**Rys. 33c**) [233]. Najniższą wartość przerwy energetycznej wynoszącą 2,55 eV zaobserwowano dla próbki ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>, co potwierdziło wpływ europu i iterbu na zjawisko „przesunięcia ku czerwieni” (z ang. „*red-shift*”) zakresu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w kierunku światła z zakresu widzialnego (**Rys. 33d**) [229]. Redukcja wartości  $E_g$  nanowłókien ZnO domieszkowanych europem i iterbem jest zgodna z wynikami naukowców w innych pracach (**Tab. 10**), przy czym wyniki uzyskane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wykazują zauważalnie większe obniżenie wartości przerwy pasma energetycznego niż uzyskiwane przez innych badaczy. Znaczna redukcja szerokości przerwy energetycznej próbki ZnO domieszkowanej Yb:Eu była prawdopodobnie związana z synergistycznym efektem modyfikacji struktury krystalicznej ZnO jonami metali ziem rzadkich i mieszaniami orbitali p-d oraz tlenków metali, wywołanym zwiększonym odkształceniem sieci krystalicznej ZnO na skutek domieszek, co potwierdziły także wyniki XRD i wartości odkształceń sieci obliczone z wykorzystaniem metody Haldera-Wagnera.

**Tab. 10.** Porównanie wartości  $E_g$  przedstawionych dotychczas w literaturze nanostruktur ZnO i ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu.

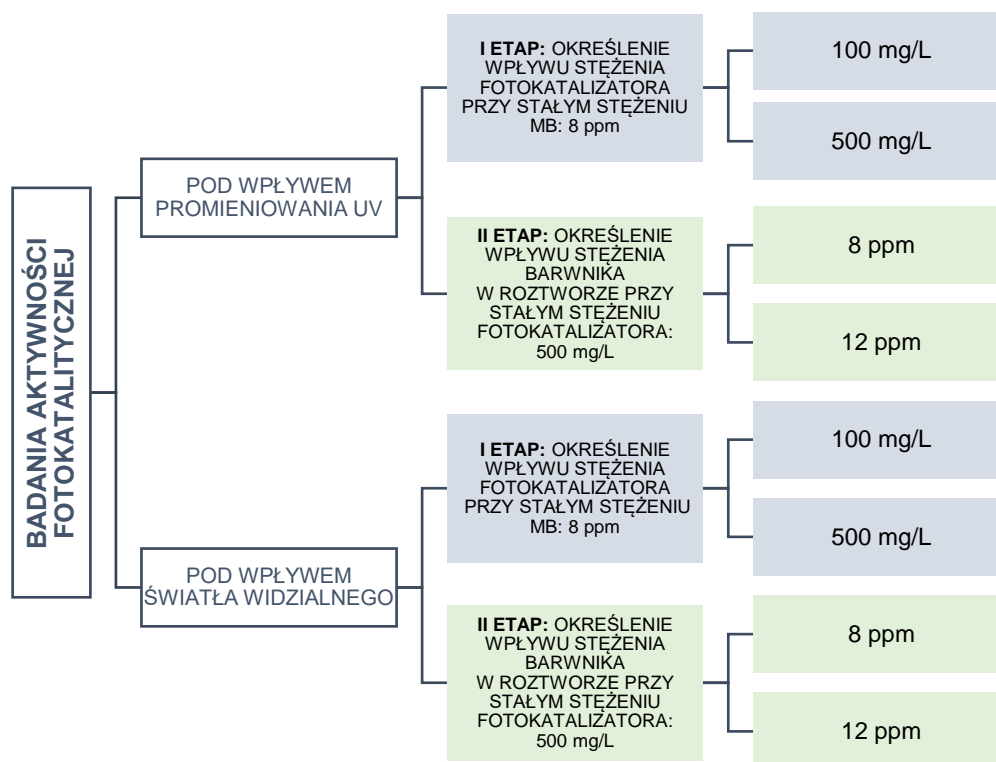
Morfologia	Material	Metoda wytwarzania	Szerokość przerwy energetycznej [eV]	Ref.
nanogąbki	ZnO	synteza chemiczna	3,23	[234]
<b>nanowłókna</b>	<b>ZnO</b>	<b>elektroprądzenie</b>	<b>3,02</b>	<b>[111]</b>
cienkie warstwy	ZnO:Eu	impulsowe osadzanie laserowe	3,26	[235]
cienkie warstwy	ZnO:Eu	rozpylanie magnetronowe	3,24	[236]
cienkie warstwy	ZnO:Eu	technika zol-żel	3,33	[237]
cienkie warstwy	ZnO:Eu	rozpylanie magnetronowe	3,103	[238]



<b>nanowłókna</b>	<b>ZnO:Eu</b>	<b>elektroprzędzenie</b>	<b>2,94</b>	<b>[111]</b>
cienkie warstwy	ZnO:Yb	rozpylanie magnetronowe	3,35	[239]
nanocząstki	ZnO:Yb	technika zol-żel	3,19	[240]
cienkie warstwy	ZnO:Yb	metoda elektroosadzania	2,64	[241]
cienkie warstwy	ZnO:Yb	piroliza natryskowa	3,22	[242]
nanopłaszczyzny	ZnO:Yb	synteza chemiczna	3,21	[243]
cienkie warstwy	ZnO:Yb	spin-coating	3,07	[244]
<b>nanowłókna</b>	<b>ZnO:Yb</b>	<b>elektroprzędzenie</b>	<b>3,03</b>	<b>[111]</b>
<b>nanowłókna</b>	<b>ZnO:Eu:Yb</b>	<b>elektroprzędzenie</b>	<b>2,55</b>	<b>[111]</b>

#### 4.10 Aktywność fotokatalityczna nanowłókien ceramicznych

Pomiary aktywności fotokatalitycznej otrzymanych nanostruktur jednowymiarowych ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> prowadzono przy ściśle określonych parametrach, z udziałem dwóch źródeł promieniowania: ultrafioletowego oraz widzialnego, w celu określenia wpływu domieszek jonów metali ziem rzadkich na zakres absorbowanego zakresu promieniowania przez otrzymane w niniejszej pracy nanowłókna, zgodnie z **Rys. 34**.



**Rys. 34.** Schemat badań aktywności fotokatalitycznej nanowłókien ceramicznych.

Dla każdego z dwóch źródeł promieniowania wyznaczono dwa etapy badań efektywności procesu fotokatalizy, z których pierwszy polegał na określeniu wpływu stężenia fotokatalizatora na szybkość fotodegradacji barwnika, przy zachowaniu stałego

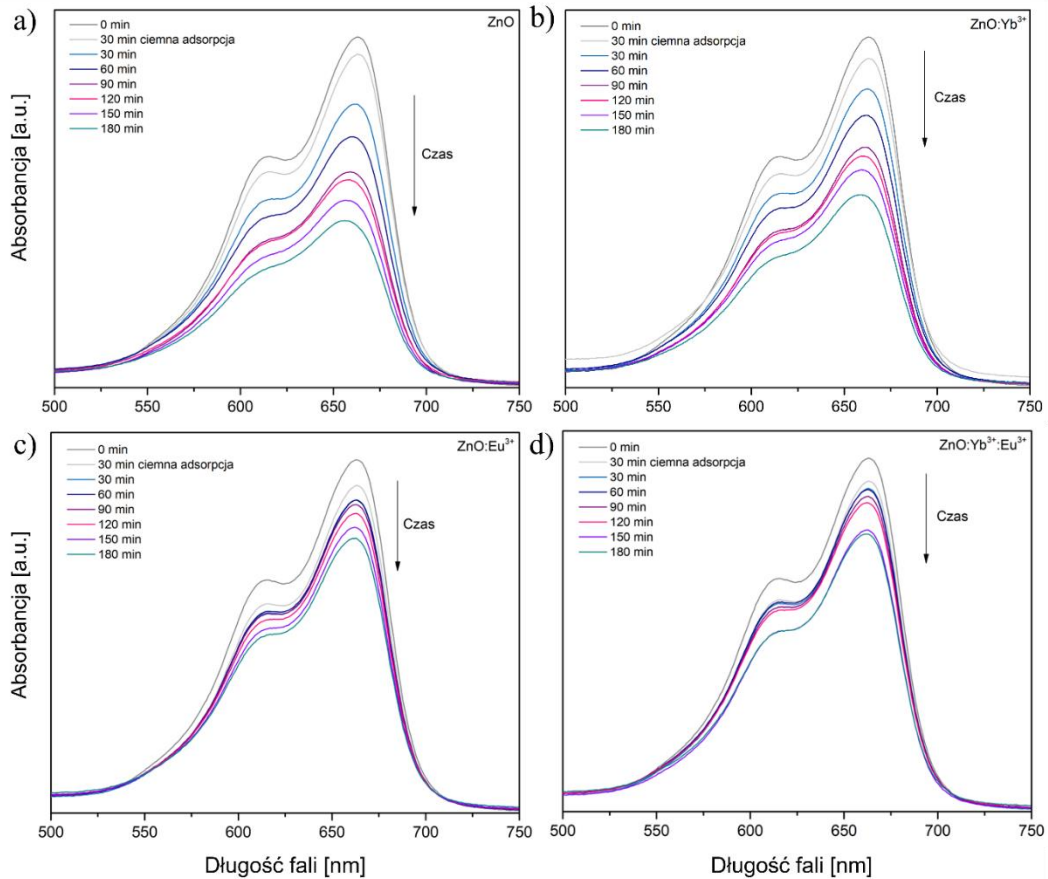
stężenia wyjściowego błękitu metylenowego. Drugi etap badań polegał na określeniu wpływu stężenia początkowego barwnika na efektywność fotokatalizy przy zachowaniu stałego stężenia materiału fotokatalizatora (**Rys. 34**). Dodatkowo przeprowadzono pomiary aktywności fotokatalitycznej komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25 w postaci nanocząstek  $\text{TiO}_2$  przy zachowaniu niezmiennych parametrów procesu zaawansowanego utleniania i redukcji przy udziale dwóch źródeł promieniowania.

#### 4.10.1 Fotokataliza pod wpływem promieniowania UV

##### 4.10.1.1 Wpływ stężenia fotokatalizatora

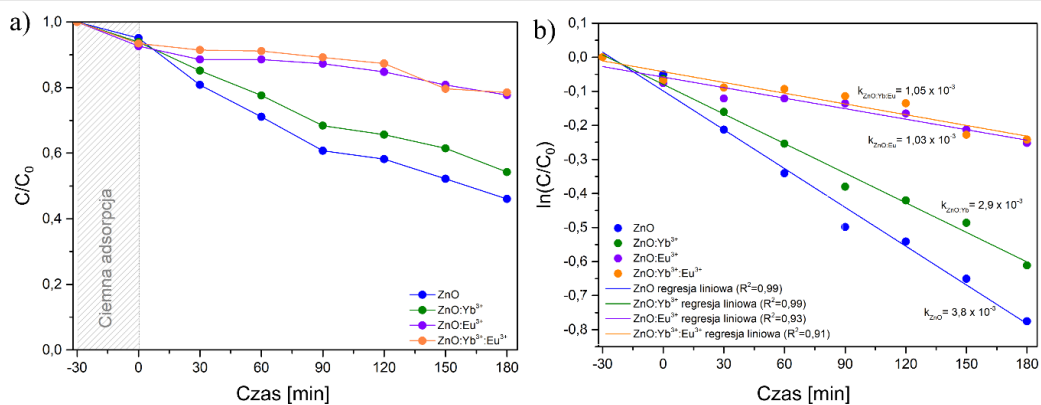
Badania aktywności fotokatalitycznej nanowłókien ceramicznych przeprowadzono na podstawie obserwacji stopnia degradacji barwnika oraz kinetyk degradacji błękitu metylenowego w roztworze wodnym pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Źródłem była lampa emitująca promieniowanie UV o długości fali równej 365 nm i mocy 90W, przy zastosowaniu dwóch stężeń fotokatalizatora w roztworze: 100 mg/L i 500 mg/L.

W trakcie procesu fotokatalizy wykonywano pomiar absorpcji roztworu barwnika z wykorzystaniem spektrofotometru UV/Vis w trzydziestominutowych interwałach czasowych, w celu określenia stopnia degradacji barwnika. Próbkę roztworu błękitu metylenowego w wodzie badano, aby określić ich absorpcję dla długości fali równej 663 nm, czyli maksimum absorpcyjnego barwnika. Na podstawie otrzymanych widm absorpcyjnych wyznaczono stopień degradacji barwnika, wskutek oddziaływania promieniowania ultrafioletowego, w obecności fotokatalizatora jakim były wytworzone nanowłókna ceramiczne. W pierwszym etapie zbadano wpływ ilości fotokatalizatora: 100 mg/L i 500 mg/L przy stałym stężeniu barwnika równym 8 ppm (zgodnie z **Rys. 34**). Najwyższym stopniem degradacji barwnika, spośród wszystkich badanych próbek o stężeniu materiału fotokatalizatora równym 100 mg/L, w czasie 180 minut charakteryzowała się próbka nanowłókien  $\text{ZnO}$  osiągając wartość niemalże 54% degradacji wyjściowego stężenia MB (**Rys. 35a**). Nieco niższy stopień degradacji barwnika zmierzono dla użytego fotokatalizatora  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}$  w trakcie fotokatalizy – 45,8% (**Rys. 35b**), natomiast ponad 20% wydajność w rozkładzie cząsteczek barwnika roztworu wyjściowego osiągnęły fotokatalizatory  $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ , odpowiednio 22,27% i 21,49% (**Rys. 35c,d**).



**Rys. 35.** Stopień degradacji barwnika (błękitu metylenowego) w obecności nanowłókien ceramicznych: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup>, d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

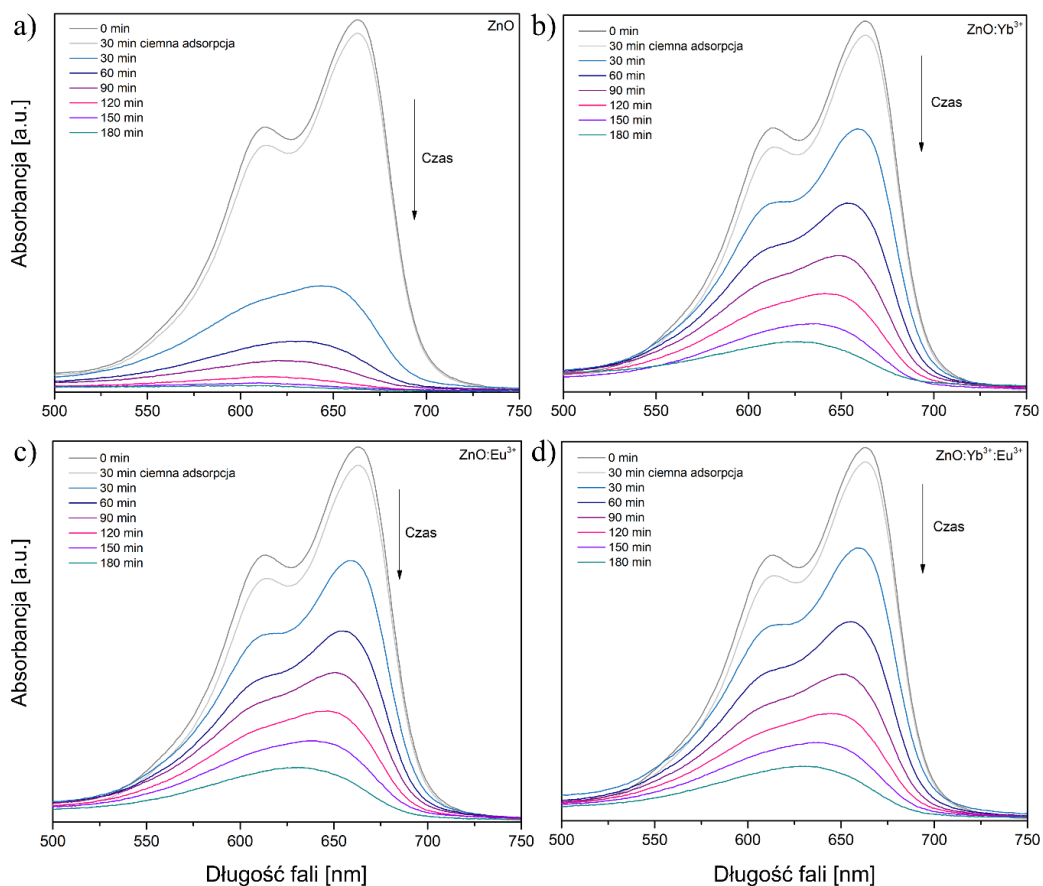
\*Stężenie fotokatalizatora: 100 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampka UV.



**Rys. 36.** a) wykres  $C/C_0$  obrazujący stopień degradacji barwnika w trakcie fotokatalizy, b) kinetyki I rzędu wraz z dopasowaną regresją liniową dla analizowanych próbek nanowłókien. \*Stężenie fotokatalizatora: 100 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampka UV.

W celu określenia kinetyk degradacji błękitu metylenowego przez nanowłókna ceramiczne wyznaczono zależności  $\ln(C/C_0)$  w funkcji czasu procesu fotokatalizy, a następnie po zastosowaniu regresji liniowej punktów na wykresie wyznaczono stopień nachylenia prostych i wyznaczono wartości kinetyk. Najwyższa wartość kinetyki I rzędu została odnotowana dla procesu fotokatalizy z udziałem nanowłókien ZnO i osiągnęła wartość równą  $3,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (**Rys. 36b**), natomiast najniższą wartość kinetyki odnotowano dla procesu fotokatalizy z udziałem próbki ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>, która wyniosła  $1,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (**Rys. 36b**).

W kolejnym kroku badania aktywności fotokatalitycznej niedomieszkowanych nanowłókien tlenku cynku i nanowłókien hybrydowych przeprowadzono pomiary degradacji błękitu metylenowego przy ustalonym stężeniu materiału fotokatalizatora równym 500 mg/L w roztworze barwnika o stężeniu 8 ppm w czasie 180 minut (**Rys. 37**).

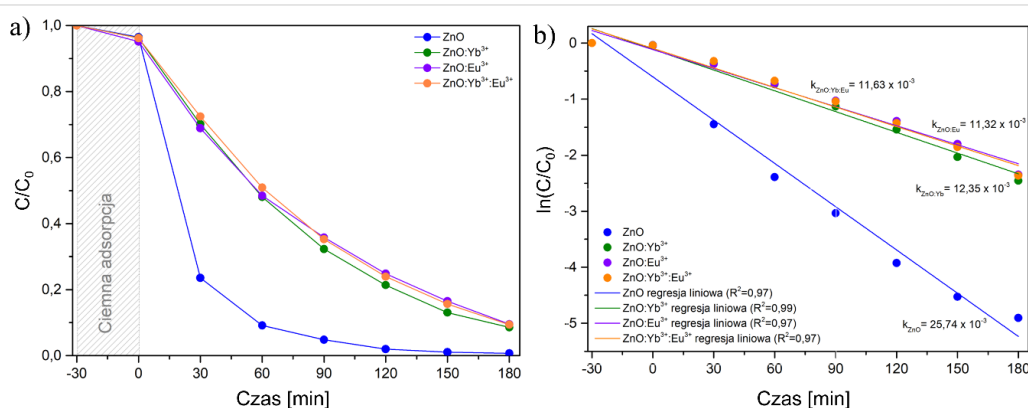


**Rys. 37.** Stopień degradacji barwnika (błękitu metylenowego) w obecności nanowłókien ceramicznych: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup>, d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

\*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampka UV.

Po 180 minutach fotokatalizy pod wpływem promieniowania UV, obecność nanowłókien wszystkich czterech grup spowodowała degradację stężenia wyjściowego roztworu barwnika powyżej 90%, przy czym aktywność fotokatalityczna nanowłókien niedomieszkowanych ZnO umożliwiła degradację niemalże 100% stężenia wyjściowego MB (**Rys. 37a**).

Pięciokrotny wzrost stężenia materiału nanofotokatalizatora w roztworze MB/H<sub>2</sub>O spowodował ponad 2-krotny wzrost efektywności fotokatalizy w przypadku nanowłókien ZnO i ponad 4-krotny wzrost efektywności degradacji barwnika w przypadku pozostałych próbek nanowłókien ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu (**Rys. 38a**). Tym samym zaobserwowano wzrost kinetyki rozkładu barwnika, który wyniósł  $25,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  dla próbki ZnO,  $12,35 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  dla nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>,  $11,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  dla nanostruktur ZnO:Eu<sup>3+</sup> i  $11,63 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  w przypadku próbki ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>. Podobnie do wzrostu efektywności fotokatalizy, zanotowano 7-krotny wzrost szybkości kinetyki fotodegradacji barwnika w obecności nanostruktur ZnO i 11-krotny wzrost szybkości rozkładu błękitu metylenowego w obecności próbki ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> (**Rys. 38b**).



**Rys. 38.** a) wykres  $C/C_0$  obrazujący stopień degradacji barwnika w trakcie fotokatalizy, b) kinetyki I rzędu wraz z dopasowaną regresją liniową dla analizowanych próbek nanowłókien. \*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampa UV.

Wzrost stężenia fotokatalizatora w roztworze MB/H<sub>2</sub>O ze 100 mg/L na 500 mg/L przyczynił się do zwiększenia stopnia degradacji barwnika oraz wzrostu aktywności fotokatalitycznej nanostruktur ceramicznych. Wyższe stężenie fotokatalizatora związane jest z większą liczbą dostępnych centrów aktywnych fotokatalitycznie na powierzchni nanowłókien, co prowadzi do intensywniejszej generacji reaktywnych form tlenu

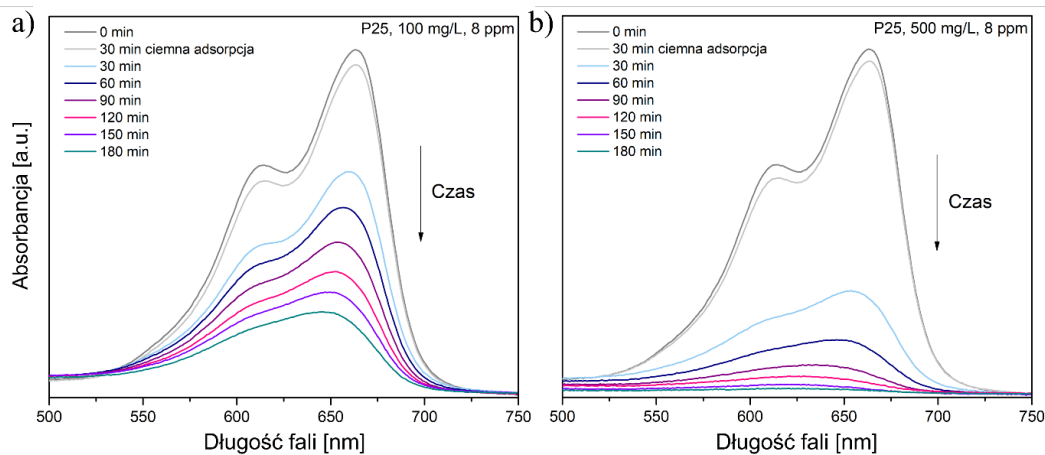
pod wpływem promieniowania UV. Większa ilość fotokatalizatora sprzyja także skuteczniejszemu pochłanianiu światła, co zwiększa efektywność przenoszenia ładunków i przyspiesza proces rozkładu zanieczyszczeń [245–247].

Można zakładać, że uzyskana niższa efektywność fotodegradacji barwnika przez fotokatalizatory hybrydowe tj.: ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>, w porównaniu do fotodegradacji nanowłókien ZnO niedomieszkowanych może być spowodowana przesunięciem krawędzi absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, wskutek domieszkowania sieci krystalicznej tlenku cynku (**Rys. 32**). Z kolei wyższa, w porównaniu do niedomieszkowanych nanowłókien ZnO, absorpcja promieniowania w zakresie fal widzialnych nanostruktur ZnO domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich może wskazywać na potencjalnie wyższą ich efektywność degradacji błękitu metylenowego z udziałem światła widzialnego.

W celu porównania aktywności fotokatalitycznej otrzymanych w niniejszej pracy doktorskiej niedomieszkowanych nanowłókien tlenku cynku i domieszkowanych jonami europu i iterbu z aktywnością fotokatalityczną komercyjnie stosowanego fotokatalizatora w postaci nanocząstek TiO<sub>2</sub> – P25, przeprowadzono proces fotodegradacji błękitu metylenowego o stężeniu 8 ppm w obecności P25 przy zachowaniu tożsamyh parametrów dla dwóch stężeń materiału fotokatalizatora: 100 mg/L oraz 500 mg/L (**Rys. 39**). Na podstawie otrzymanych wykresów zmian stopnia degradacji błękitu metylenowego w czasie 180 minut stwierdzono, że obecność 100 mg/L nanocząstek TiO<sub>2</sub> w czasie 3 godzin umożliwiła degradację 79% wyjściowego stężenia MB, a 5-krotnie wyższe stężenie P25 w roztworze barwnika – 98% początkowego stężenia MB (**Rys. 39a,b**). Wartym uwagi jest fakt, że nanowłókna ZnO otrzymane w trakcie procesu elektroprzędzenia i następnej kalcynacji w 500°C charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną w porównaniu do aktywności fotokatalitycznej komercyjnego materiału P25, przy zastosowaniu stężenia materiału aktywnego fotokatalitycznie równego 500 mg/L (**Rys. 37a, 38a, 39b, Tab. 11**).

Otrzymane wyniki wskazują na podwyższoną aktywność fotokatalityczną elektroprzędzonych nanostruktur ZnO w porównaniu do nanocząstek P25, co można przypisać ich unikalnej morfologii. Nanowłókna w odróżnieniu od nanocząstek charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i ciągłą strukturą, co sprzyja efektywniejszemu pochłanianiu światła oraz lepszej dyfuzji reagentów i produktów reakcji fotokatalizy. Dodatkowo, kontrolowana orientacja nanowłókien umożliwia skuteczniejsze przenoszenie ładunku, co minimalizuje rekombinację par elektron-dziura

elektronowa, zwiększając tym samym efektywność procesu fotokatalizy. Biorąc pod uwagę powyższe, elektroprzędzone nanowłókna wykazują lepsze właściwości niż nanocząstki w zastosowaniach fotokatalitycznych, co potwierdzają również wyniki innych grup badawczych [248–251].



**Rys. 39.** Stopień degradacji barwnika (błękitu metylenowego) w obecności nanofotokatalizatora P25 o stężeniu: a) 100 mg/L, b) 500 mg/L.

\*Stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampa UV.

**Tab. 11.** Aktywność fotokatalityczna nanostruktur hybrydowych z udziałem promieniowania UV w obecności dwóch stężeń fotokatalizatora, przy stężeniu MB równym 8 ppm.

Nazwa próbki / Stężenie fotokatalizatora	100 mg/L	500 mg/L
ZnO	53,94%	99,26%
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	45,73%	91,42%
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	22,27%	90,43%
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	21,49%	90,58%
P25	79,33%	98,06%

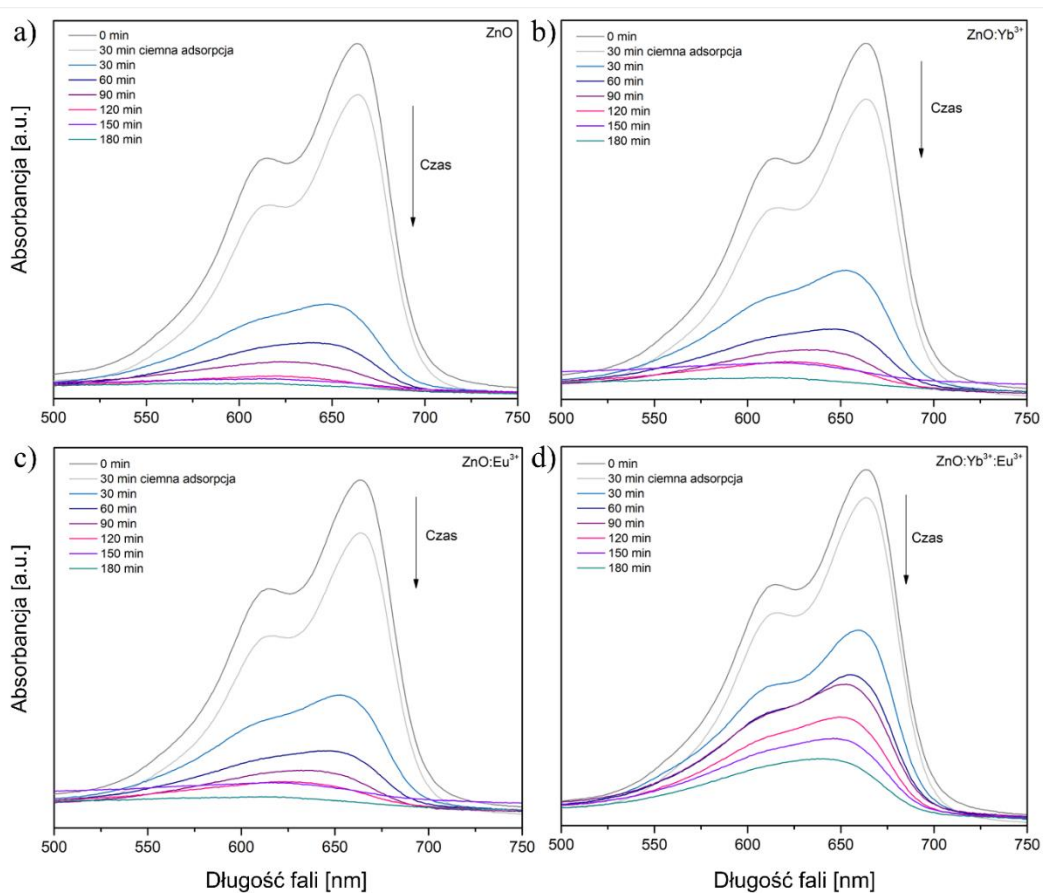
#### 4.10.1.2 Wpływ stężenia barwnika

Drugi etap badań aktywności fotokatalitycznej jednowymiarowych nanostruktur ZnO i hybrydowych z udziałem promieniowania UV polegał na określeniu wpływu stężenia błękitu metylenowego w roztworze przy stałym stężeniu fotokatalizatora. Proces fotodegradacji barwnika przeprowadzono przy udziale materiału fotokatalizatora równym 500 mg/L, w związku z osiągniętymi najwyższymi wartościami stopnia degradacji MB przy tym stężeniu w pierwszym etapie badań. W niniejszym kroku zastosowano wyższe stężenie barwnika w trakcie procesu fotokatalizy, równe 12 ppm



i porównano z wynikami aktywności fotokatalitycznej przy stężeniu barwnika 8 ppm z pierwszego etapu (**Rys. 37, Tab. 11**)..

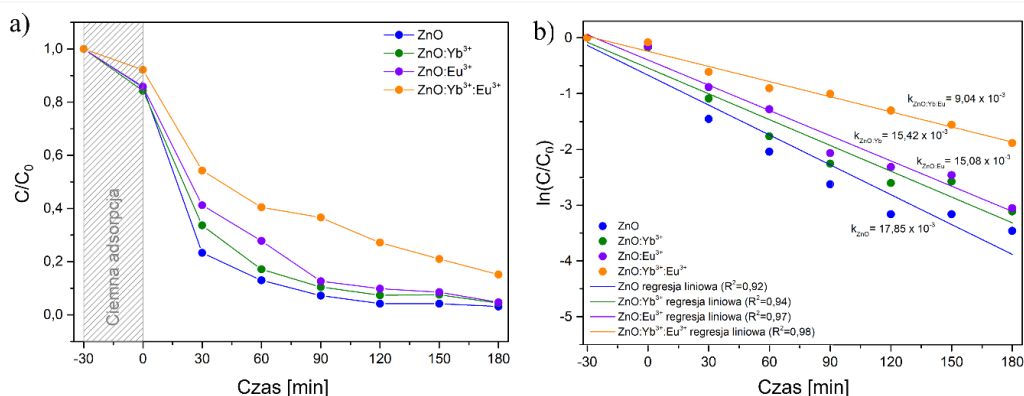
Bazując na wynikach analizy stopnia degradacji MB z roztworu w czasie 180 minut z udziałem promieniowania UV stwierdzono, że obecność nanostruktur jednowymiarowych ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup> oraz ZnO:Eu<sup>3+</sup> umożliwiła fotodegradację ponad 90% stężenia wyjściowego błękitu metylenowego z roztworu (**Rys. 40a,b,c**), natomiast nanowłókna ZnO domieszkowane jednocześnie jonami europu i iterbu pozwoliły na degradację 85% stężenia wyjściowego barwnika (**Rys. 40d**).



**Rys. 40.** Stopień degradacji barwnika (błękitu metylenowego) w obecności nanowłókien ceramicznych: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup>, d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.  
\*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 12 ppm, źródło promieniowania: lampa UV.

Pomimo wzrostu stężenia barwnika w roztworze MB/H<sub>2</sub>O w przypadku dwóch próbek, tj.: ZnO:Yb<sup>3+</sup> i ZnO:Eu<sup>3+</sup> zaobserwowano wzrost stopnia degradacji błękitu metylenowego, w porównaniu do stopnia degradacji barwnika o stężeniu wyjściowym równym 8 ppm (**Rys. 41a, 47, Tab. 12**).





**Rys. 41.** a) wykres  $C/C_0$  obrazujący stopień degradacji barwnika w trakcie fotokatalizy, b) kinetyki I rzędu wraz z dopasowaną regresją liniową dla wszystkich próbek nanowłókien. \*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 12 ppm, źródło promieniowania: lampa UV.

**Tab. 12.** Aktywność fotokatalityczna nanostruktur hybrydowych z udziałem promieniowania UV przy dwóch wartościach stężenia: 8 ppm i 12 ppm, przy stałej ilości fotokatalizatora równej 500 mg/L.

Nazwa próbki / Stężenie barwnika	8 ppm	12 ppm
ZnO	99,26%	96,86%
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	91,42%	95,55%
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	90,43%	92,58%
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	90,58%	84,85%
P25	98,06%	98,73%

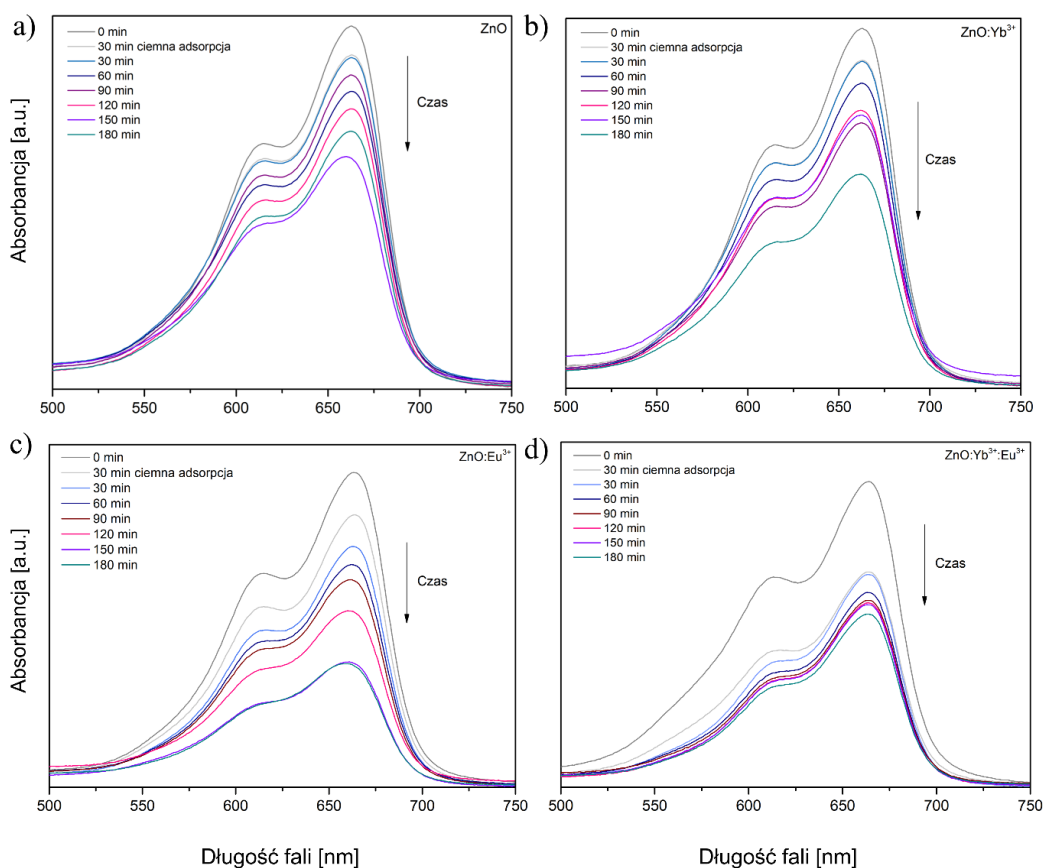
Na korzystniejszy wynik stopnia degradacji barwnika modelowego o wyższym stężeniu mogło wpłynąć kilka czynników; większa liczba cząsteczek barwnika dostępnych do reakcji utleniania przez rodniki hydroksylowe na powierzchni nanostruktur ceramicznych, w porównaniu do liczby cząsteczek barwnika przy stężeniu 8 ppm; wyższa konkurencja o aktywne miejsca reakcji utleniania na powierzchni nanowłókien, która powoduje, że większa ilość cząsteczek barwnika jest skumulowana wokół miejsc aktywnych na powierzchni nanostruktur, w porównaniu do zastosowanego niższego stężenia barwnika; cząsteczki barwnika mogą pochłaniać światło UV i działać jako sensybilizator, a w efekcie tworzyć reaktywne formy tlenu w trakcie procesu fotokatalizy, i przyspieszać fotodegradację błękitu metylenowego; zmniejszenie efektu rekombinacji elektron-dziura elektronowa poprzez szybsze niż w przypadku niższego stężenia barwnika wychwytywanie elektronów i dziur elektronowych przed ich

rekombinacją i umożliwienie większej ilości reakcji redoks na powierzchni fotokatalizatora [252–254].

## 4.10.2 Fotokataliza pod wpływem światła widzialnego

### 4.10.2.1 Wpływ stężenia fotokatalizatora

Badania aktywności fotokatalitycznej nanostruktur jednowymiarowych ZnO i hybrydowych w świetle widzialnym prowadzono przy udziale lampy halogenowej o mocy 150W i analizowano stopień degradacji błękitu metylenowego w czasie 180 minut. Celem określenia wpływu stężenia fotokatalizatora na stopień fotodegradacji barwnika modelowego z roztworu, przeprowadzono badania fotokatalityczne przy zastosowaniu dwóch stężeń nanostruktur jednowymiarowych w roztworze MB/H<sub>2</sub>O: 100 i 500 mg/L i o stężeniu wyjściowym barwnika równym 8 ppm.



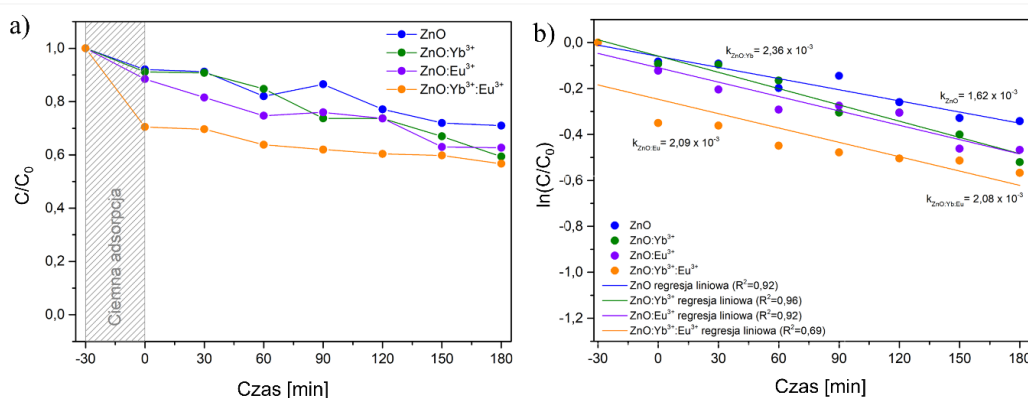
**Rys. 40.** Stopień degradacji barwnika (błękitu metylenowego) w obecności nanowłókien ceramicznych: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup>, d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

\*Stężenie fotokatalizatora: 100 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampa halogenowa.

Bazując na wykresach zmiany stopnia absorpcji błękitu metylenowego w czasie procesu fotokatalizy zaobserwowano niemal 40% stopień degradacji stężenia

wyjściowego barwnika z roztworu z udziałem nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> (**Rys. 40b,c,d, 41a**). Niedomieszkowane nanostruktury ZnO w roztworze MB/H<sub>2</sub>O umożliwiły degradację jedynie 29% stężenia początkowego barwnika (**Rys. 40a, 41a**).

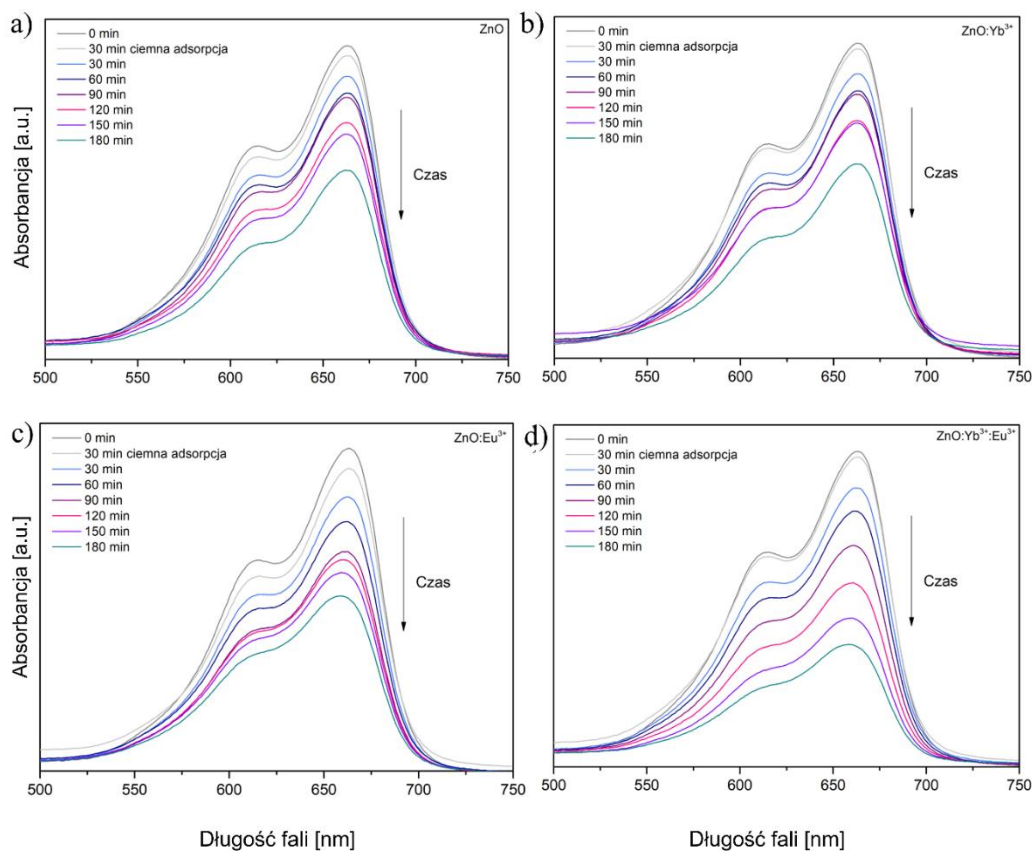
Na podstawie wyników otrzymanych w kalkulacjach  $\ln(C/C_0)$  i wyznaczeniu nachylenia prostej będącej dopasowaniem liniowym punktów na wykresie otrzymano wartości kinetyk I rzędu procesu fotokatalizy z udziałem nanostruktur hybrydowych. Najwyższą wartością kinetyki charakteryzował się proces fotodegradacji w obecności nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup> równą  $2,36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , natomiast najniższą wartość kinetyki I rzędu odnotowano dla zaawansowanego utleniania i redukcji w obecności światła przy udziale nanostruktur ZnO –  $1,62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (**Rys. 41b**).



**Rys. 41.** a) wykres  $C/C_0$  obrazujący stopień degradacji barwnika w trakcie fotokatalizy, b) kinetyki I rzędu wraz z dopasowaną regresją liniową dla wszystkich próbek nanowłókien. \*Stężenie fotokatalizatora: 100 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampa halogenowa.

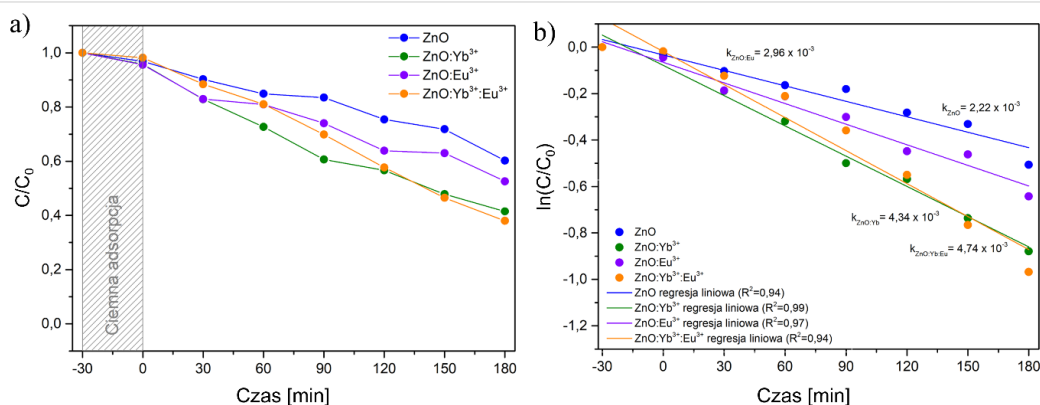
Pięciokrotny wzrost stężenia materiału fotokatalizatora w roztworze barwnika umożliwił wzrost stopnia degradacji błękitu metylenowego w trakcie procesu fotokatalizy. Ponownie najwyższym stopniem degradacji barwnika charakteryzował się proces utleniania i redukcji pod wpływem światła widzialnego w obecności nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>, który umożliwił degradację 62,02% stężenia wyjściowego MB (**Rys. 42d**). Podobnie, jak w przypadku fotokatalizy przy zastosowaniu 100 mg/L fotokatalizatora w roztworze, tak w obecności 500 mg/L materiału aktywnego fotokatalitycznie obecność nanostruktur ZnO charakteryzowała się najniższym stopniem degradacji barwnika, na poziomie 39,75% (**Rys. 42a**). Dla procesu fotokatalizy prowadzonego w obecności nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup> i ZnO:Eu<sup>3+</sup> zanotowano stopień

degradacji stężenia początkowego błękitu metylenowego, kolejno na poziomie 58,23% i 47,41% (**Rys. 42b,c**).



**Rys. 42.** Stopień degradacji barwnika w obecności nanowłókien ceramicznych: a) ZnO, b) ZnO:Yb<sup>3+</sup>, c) ZnO:Eu<sup>3+</sup>, d) ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>. \*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampa halogenowa.

Wyznaczone wartości kinetyk I rzędu dla fotodegradacji z udziałem światła widzialnego nanostruktur ceramicznych były równe  $4,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  w przypadku reakcji z udziałem nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>,  $4,34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  w obecności nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup> i prawie dwukrotnie niższe w przypadku próbek ZnO i ZnO:Eu<sup>3+</sup> (**Rys. 43b**).

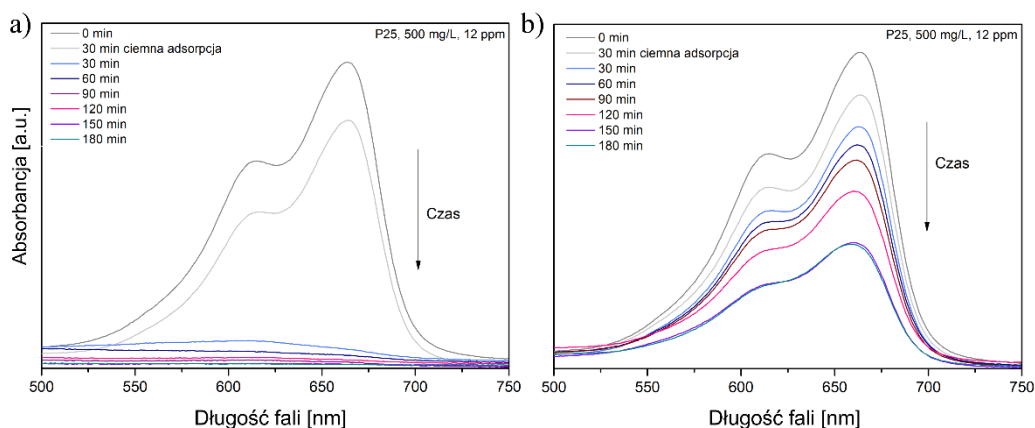


**Rys. 43.** a) wykres  $C/C_0$  obrazujący stopień degradacji barwnika w trakcie fotokatalizy, b) kinetyki I rzędu wraz z dopasowaną regresją liniową dla wszystkich próbek nanowłókien. \*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, źródło promieniowania: lampa halogenowa.

Ponadto, analiza porównawcza aktywności fotokatalitycznej nanostruktur ceramicznych otrzymanych w ramach niniejszej pracy oraz komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25 wykazała, że w czasie 180 minut obecność nanocząstek TiO<sub>2</sub> o stężeniu 100 mg/L umożliwiła degradację 21,13% stężenia początkowego błękitu metylenowego, czyli ponad 20% mniej niż obecność nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> (**Rys. 44a, 40d, 47**). Podobne wyniki otrzymano porównując aktywność fotokatalityczną nanowłókien ceramicznych o stężeniu 500 mg/L z wynikami efektywności procesu fotokatalizy w obecności komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25, o tym samym stężeniu. Bazując na wynikach stopnia degradacji barwnika stwierdzono, że obecność P25 umożliwiła degradację zaledwie 40,38% stężenia wyjściowego błękitu metylenowego z roztworu, co oznacza wynik niższy o ponad 20% w porównaniu do stopnia degradacji barwnika w obecności nanostruktur ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> (**Rys. 44b**).

Otrzymane w tym etapie wyniki badań aktywności fotokatalitycznej jednowymiarowych nanowłókien ceramicznych potwierdziły wyższą efektywność procesu fotokatalizy przy udziale światła widzialnego w obecności nanostruktur ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu, w porównaniu do niedomieszkowanych nanowłókien ZnO (**Tab. 13**). Dodatek jonów Yb<sup>3+</sup> oraz Eu<sup>3+</sup> do struktury ZnO zwiększa zdolność materiału do absorpcji promieniowania widzialnego, ze względu na możliwe procesy konwersji luminescencyjnej i transferu energii. Jony iterbu mogą konwertować promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni na widzialne, natomiast jony europu intensyfikują emisję w zakresie światła czerwonego, co sprzyja efektywniejszemu

generowaniu par elektron-dziura elektronowa. W efekcie nanostruktury ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> wykazują podwyższoną aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym, w porównaniu do aktywności fotokatalitycznej nanowłókien ZnO i komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25 [255–258].



**Rys. 44.** Stopień degradacji barwnika w obecności nanofotokatalizatora P25 o stężeniu 500 mg/L: a) z udziałem promieniowania UV, b) z udziałem światła widzialnego.

\*Stężenie barwnika: 12 ppm.

**Tab. 13.** Aktywność fotokatalityczna nanostruktur hybrydowych z udziałem światła widzialnego w obecności dwóch stężeń fotokatalizatora, przy stężeniu MB równym 8 ppm.

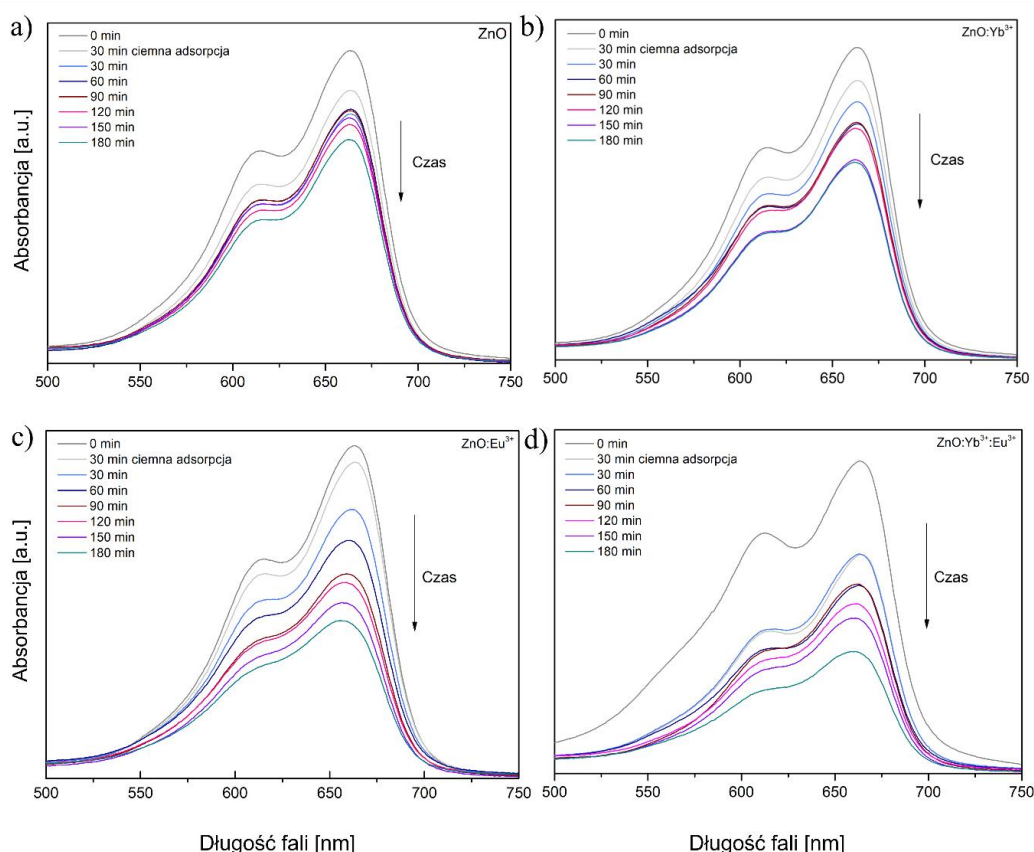
Nazwa próbki / Stężenie fotokatalizatora	100 mg/L	500 mg/L
ZnO	29,98%	39,75%
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	40,61%	58,23%
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	39,76%	47,41%
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	43,29%	62,02%
P25	21,13%	40,38%

#### 4.10.2.2 Wpływ stężenia barwnika

W drugim etapie badań efektywności fotokatalitycznej z udziałem światła widzialnego, przeprowadzono proces fotokatalizy przy stałym stężeniu fotokatalizatora równym 500 mg/L, ze względu na osiągnięte w pierwszym etapie najwyższe wartości stopnia degradacji barwnika przy tym stężeniu. W niniejszym kroku zastosowano wyższe stężenie barwnika w trakcie procesu fotokatalizy, równe 12 ppm i porównano z wynikami aktywności fotokatalitycznej przy stężeniu barwnika 8 ppm z pierwszego etapu (**Rys. 42 i 43**). Na podstawie wykresów absorpcji błękitu metylenowego w trakcie procesu



fotokatalizy stwierdzono, że najwyższy stopień degradacji stężenia barwnika określono dla procesu zaawansowanego utleniania i redukcji w obecności nanowłókien  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ , natomiast najniższą aktywnością fotokatalityczną przy zadanych parametrach procesu charakteryzowała się próbka nanostruktur niedomieszkowanych  $\text{ZnO}$  (**Rys. 45a,d, 46a**). Otrzymany wynik stopnia degradacji MB z udziałem światła widzialnego ponownie potwierdził wpływ jonów  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  na poszerzenie absorpcji promieniowania nanostruktur  $\text{ZnO}$  i zwiększenie stopnia pochłanianego światła z zakresu od 400 do 700 nm.

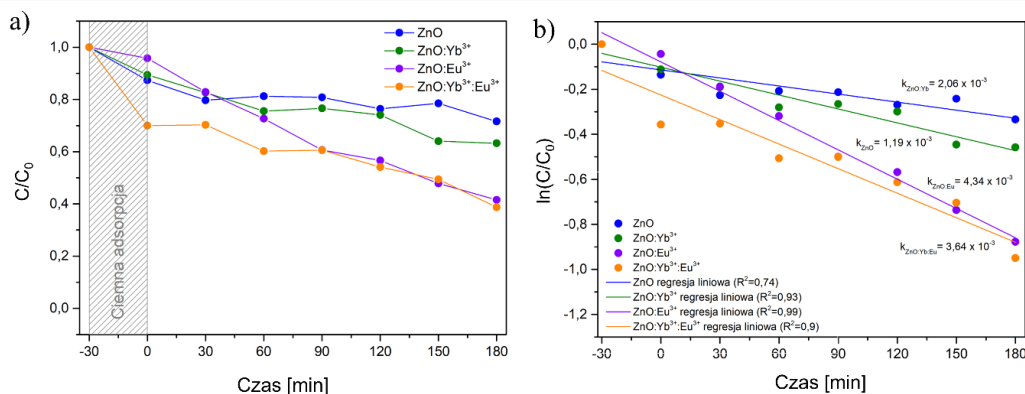


**Rys. 45.** Stopień degradacji barwnika w obecności nanowłókien ceramicznych: a)  $\text{ZnO}$ , b)  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}$ , c)  $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ , d)  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ . \*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 12 ppm, źródło promieniowania: lampa halogenowa.

Na podstawie obserwacji wartości kinetyk I rzędu szybkości reakcji w trakcie procesu fotokatalizy stwierdzono, że najwyższą wartość kinetyki fotodegradacji odnotowano w obecności nanowłókien  $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$  i była równa  $4,34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , natomiast najniższą - w obecności nanostruktur  $\text{ZnO}$  tj.:  $1,19 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (**Rys. 46b**).

Analiza porównawcza aktywności fotokatalitycznej nanowłókien ceramicznych otrzymanych w ramach niniejszej pracy z efektywnością fotodegradacji komercyjnych

nanocząstek  $\text{TiO}_2$  wykazała, że w trakcie 180 minut procesu fotokatalizator P25 umożliwił degradację 61,25% stężenia wyjściowego barwnika z roztworu, co jest wartością porównywalną do stopnia degradacji błękitu metylenowego w obecności nanowłókien  $\text{ZnO}:\text{Yb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$  (**Rys. 45d, 44, Tab. 14**).



**Rys. 46.** a) wykres  $C/C_0$  obrazujący stopień degradacji barwnika w trakcie fotokatalizy, b) kinetyki I rzędu wraz z dopasowaną regresją liniową dla wszystkich próbek nanowłókien. \*Stężenie fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 12 ppm, źródło promieniowania: lampa halogenowa.

**Tab. 14.** Aktywność fotokatalityczna nanostruktur hybrydowych z udziałem światła widzialnego przy dwóch wartościach stężenia: 8 ppm i 12 ppm, przy stałej ilości fotokatalizatora równej 500 mg/L.

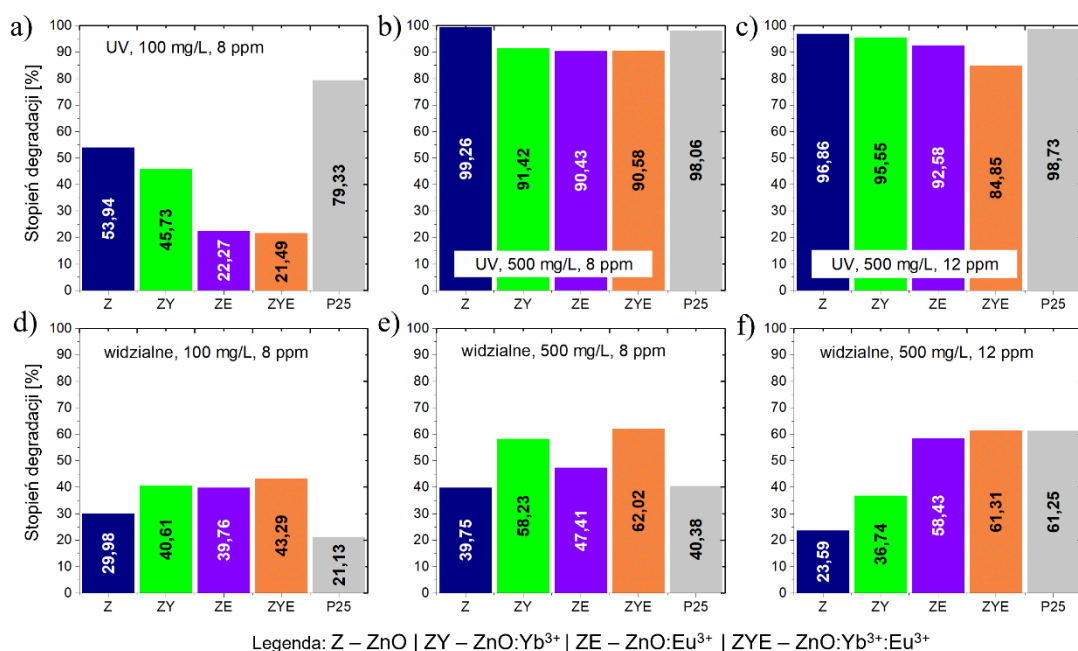
Nazwa próbki / Stężenie barwnika	8 ppm	12 ppm
ZnO	39,75%	23,59%
ZnO:Yb <sup>3+</sup>	58,23%	36,74%
ZnO:Eu <sup>3+</sup>	47,41%	58,43% ↑
ZnO:Yb <sup>3+</sup> :Eu <sup>3+</sup>	62,02%	61,31%
P25	40,38%	61,25%

Bazując na powyższych wynikach badań stopnia degradacji barwnika modelowego z udziałem światła widzialnego, ponownie udowodniono podwyższoną aktywność fotokatalityczną nanostruktur jednowymiarowych ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu, w porównaniu nie tylko do niedomieszkowanych nanowłókien ZnO, ale nawet do komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25 (**Tab. 14**).

Podsumowując badania nad aktywnością fotokatalityczną jednowymiarowych nanostruktur ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> i ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> wykazano, że domieszkowanie znacząco poprawia własności fotokatalityczne otrzymanych nanomateriałów (**Rys. 47**).



Stopień degradacji błękitu metylenowego w obecności nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> okazał się wyższy od stopnia degradacji MB nanowłókien ZnO, jak i komercyjnego fotokatalizatora P25, szczególnie pod wpływem promieniowania widzialnego. Dodatek jonów Eu<sup>3+</sup> i Yb<sup>3+</sup> do sieci krystalicznej ZnO zwiększał zdolność absorpcji promieniowania w szerszym zakresie widma oraz efektywność generacji reaktywnych form tlenu. Dzięki temu procesy fotokatalityczne z udziałem otrzymanych w niniejszej pracy nanostruktur zachodziły intensywniej, a rekombinacja elektron-dziura elektronowa była skuteczniej ograniczana, co prowadziło do wyższej wydajności degradacji barwnika. Wyniki te potwierdzają, że domieszkowanie ZnO jonami metali ziem rzadkich znacząco podnosi jego efektywność jako fotokatalizatora i otwiera nowe możliwości zastosowań w fotokatalizie pod wpływem światła widzialnego.



**Rys. 47.** Podsumowanie wyników badań aktywności fotokatalitycznej nanowłókien ceramicznych i fotokatalizatora P25 na podstawie stopnia degradacji błękitu metylenowego: a) źródło promieniowania: UV, ilość fotokatalizatora: 100 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, b) źródło promieniowania: UV, ilość fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, c) źródło promieniowania: UV, ilość fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 12 ppm, d) źródło promieniowania: widzialne, ilość fotokatalizatora: 100 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, e) źródło promieniowania: widzialne, ilość fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 8 ppm, f) źródło promieniowania: widzialne, ilość fotokatalizatora: 500 mg/L, stężenie barwnika: 12 ppm.

## 5. Podsumowanie

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego stało się obecnie jednym z najpoważniejszych problemów współczesnego świata, bezpośrednio związanym ze zdrowiem i życiem człowieka i wszystkich gatunków żyjących w naszym ekosystemie. W celu poprawy warunków życia codziennego szeroko stosuje się wiele substancji chemicznych, które nierzadko są toksyczne dla organizmów żywych i stanowią realne zagrożenie dla zdrowia i życia milionów istot na ziemi. Szacuje się, że przemysł tekstylny odpowiada za produkcję 20% globalnych ścieków, a ograniczone możliwości obecnie stosowanych metod oczyszczania ścieków potekstylnych potęgują ten światowy problem. Wielu badaczy zajmujących się tematyką związaną z rozwojem procesów oczyszczania ścieków wskazuje na trendy w metodach oczyszczania, które w niedalekiej przyszłości powinny obejmować synergistyczny udział metod zarówno fizycznych, chemicznych, jak i biologicznych. Spośród wielu metod uzdatniania wody, należy zwrócić szczególną uwagę na procesy zaawansowanego utleniania i redukcji, w których promieniowanie elektromagnetyczne o odpowiedniej energii w obecności fotokatalizatora przyspiesza rozkład zanieczyszczeń organicznych, takich jak np. sztuczne barwniki. Do głównych zalet fotokatalizy w kontekście usuwania zanieczyszczeń ze ścieków potekstylnych należą przede wszystkim efektywność, gdyż w trakcie tego procesu rozkładowi ulega szerokie spektrum zanieczyszczeń organicznych odpornych na inne metody oczyszczania; zdolność do pełnej mineralizacji, czyli przekształcenia barwników w nieszkodliwe związki, takie jak  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ; ekologia, bowiem w trakcie procesu fotokatalizy nie jest wymagane użycie dodatkowych substancji chemicznych, co minimalizuje ryzyko wtórnego zanieczyszczenia oczyszczanej wody. Najbardziej odpowiednimi materiałami na fotokatalizatory są półprzewodniki, ponieważ ich struktury elektronowe, a w szczególności korzystne szerokości przerw energetycznych (0,5-3,5 eV), sprzyjają efektywnemu działaniu w zakresie oczyszczania. Do najszerzej badanych w obszarach zaawansowanych procesów utleniania półprzewodników należą przede wszystkim  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{WO}_3$ . Pomimo optymalnych wyników badań aktywności fotokatalitycznej wymienionych wyżej materiałów, naukowcy wciąż poszukują rozwiązań mogących pozytywnie wpłynąć na wzrost efektywności fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń z ich udziałem. Głównym ograniczeniem w stosowaniu półprzewodników jest rodzaj promieniowania wykorzystywanego do fotowzbudzenia elektronów z pasma walencyjnego do pasma

przewodnictwa w strukturze pasmowej tych materiałów. Szerokość przerwy wzbronionej najpopularniejszych półprzewodników w procesach fotokatalitycznych, tlenku cynku lub dwutlenku tytanu warunkuje zakres energii potrzebnej do wzbudzenia elektronów i tym samym energię promieniowania niezbędną do aktywacji półprzewodnika. Ze względu na wartości  $E_g$  tych materiałów i ich zakres absorpcji promieniowania, do fotowzbudzenia niezbędne jest promieniowanie z zakresu bliskiego ultrafioletu. W celu upowszechnienia stosowania fotokatalizatorów do oczyszczania wód potekstylnych należy duży nacisk położyć na zachowanie jak najniższych kosztów procesów usuwania zanieczyszczeń, a więc na ograniczenie wysokoenergetycznych źródeł promieniowania na rzecz promieniowania słonecznego do fotowzbudzania materiałów aktywnych fotokatalitycznie. Stąd też kluczowym staje się projektowanie innowacyjnych materiałów o poszerzonym zakresie absorpcji promieniowania, co można osiągnąć poprzez modyfikacje struktury półprzewodników, z których najkorzystniejszą jest modyfikacja ich sieci krystalicznej jonami lub atomami pierwiastków obcych. Obiecujące wyniki funkcjonalizacji tlenku cynku lub dwutlenku tytanu przynoszą działania polegające na wbudowaniu jonów metali ziem rzadkich z grupy lantanowców do struktury krystalicznej tych materiałów. Pierwiastki z grupy lantanowców, dzięki swoim unikalnym właściwościom mogą nie tylko zwiększać zakres pochłanianego promieniowania, ale także poprawiać separację par elektron-dziura elektronowa, działając jako centra pułapkowe dla elektronów i dziur elektronowych, zwiększać liczbę miejsc aktywnych reakcji redoks, modyfikować strukturę krystaliczną półprzewodników, między innymi poprzez zwiększenie defektów sieci krystalicznej, zwiększać stabilność chemiczną i termiczną fotokatalizatorów oraz poprawiać własności luminescencyjne. Dowiedziono także, że struktura krystaliczna wurcytu, czyli najczęściej występującej formy tlenku cynku stanowi odpowiednią matrycę dla domieszkowania jonami lantanowców. Do kluczowych determinantów udanego procesu wytwarzania hybrydowych materiałów o określonej strukturze, składzie chemicznym, właściwościach powierzchniowych i optycznych należy możliwość kontroli każdego z etapów wytwarzania materiału. Ze względu na światowe trendy w materiałoznawstwie wskazujące na nanomateriały, jako materiały przyszłości w wielu zastosowaniach, również w fotokatalizie obszernie bada się ich potencjał aplikacyjny. Jednowymiarowe nanostruktury, takie jak nanowłókna czy nanodruty, są szczególnie korzystne w procesach fotokatalitycznych ze względu na swoją unikalną morfologię i właściwości. Mają dużą powierzchnię właściwą, co zwiększa liczbę dostępnych centrów aktywnych,

gdzie mogą zachodzić reakcje fotokatalityczne. Ich wydłużona struktura sprzyja efektywnemu przenoszeniu ładunków, minimalizując rekombinację elektronów i dziur elektronowych, co zwiększa efektywność fotokatalizy. Ponadto, dzięki lepszej dyfuzji reagentów na powierzchni nanostruktur, mogą one szybciej przekształcać zanieczyszczenia, co czyni je bardziej wydajnymi w degradacji zanieczyszczeń w środowisku. Jedną z metod wytwarzania nanostruktur jednowymiarowych, łączącą w sobie niskie koszty wytwarzania i prostotę jest elektroprzędzenie, które zapewnia korzystne warunki otrzymywania wysoce wydajnych nanofotokatalizatorów.

Bazując na danych literaturowych stwierdzić można, że wiele grup badawczych na całym świecie podejmowało próby wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur z wykorzystaniem elektroprzędzenia do zastosowań w fotokatalitycznych procesach oczyszczania środowisk wodnych. Najczęściej pojawiają się prace dotyczące domieszkowania struktury ZnO atomami i/lub jonami pojedynczych pierwiastków metali ziem rzadkich. Brak doniesień literaturowych w obszarze elektroprzędzonych nanofotokatalizatorów współdomieszkowanych jonami metali ziem rzadkich, w szczególności jednocześnie  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  oraz ich potencjalnie korzystne w aplikacjach fotokatalitycznych własności były głównym powodem podjęcia się niniejszej rozprawy doktorskiej. Korzystając z obszernego studium literaturowego, własnego doświadczenia i badań wstępnych [42,110,111,113,168] sformułowano tezę niniejszej pracy doktorskiej, która wskazywała, że możliwe jest wytworzenie metodą elektroprzędzenia z roztworów i następną kalcynacją jednowymiarowych nanostruktur ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej, w szczególności o poszerzonym zakresie absorpcji promieniowania i wysokiej powierzchni właściwej.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono szereg zadań badawczych, w pierwszym etapie przygotowano jednorodne roztwory przedzalnicze o stosunku molowym prekursorów z zakresu 0,075-0,085 mol/dm<sup>3</sup> oraz o stężeniu polimeru PVP równym 10%. W drugim etapie otrzymane roztwory poddawano elektroprzędzeniu, przy ściśle określonych parametrach procesu, czego rezultatem było otrzymanie nanowłókien polimer-prekursor o jednorodnej strukturze, pozbawionych defektów i stałych średnicach na całej długości, co potwierdziła analiza obrazów morfologii uzyskana z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Ponadto, optymalnie dobrane parametry elektroprzędzenia pozwoliły na wytworzenie nanowłókien o średnicach z zakresu od 40 do 1000 nm, przy czym średnice nanostruktur uwarunkowane były rodzajem zastosowanego prekursora. Zaobserwowano,

że zastosowanie więcej niż jednego rodzaju prekursora do przygotowania roztworu przewodniczącego znacznie wpływa na wzrost średniej wartości średnic wytwarzanych nanowłókien. Przyczyną wytwarzania włókien o większych średnicach była między innymi zmiana lepkości roztworu przewodniczącego w efekcie wprowadzenia dodatkowych molekuł prekursora oraz redukcja przewodnictwa elektrycznego roztworów [179–181]. Ostatnim etapem wytwarzania nanostruktur jednowymiarowych był proces kalcynacji w 500°C, który poprzedzony został badaniami termogravimetrycznymi przędzonych w polu elektrostatycznym nanowłókien polimer-prekursor. Na podstawie wykresów różnicowej analizy termicznej (DTA) wyznaczono dokładny punkt krystalizacji soli azotanowych w trakcie obróbki termicznej, z kolei na podstawie wyników analizy TGA wskazano maksymalną temperaturę kalcynacji, w której otrzymano ceramiczne nanowłókna po całkowitej degradacji substancji organicznych, z próbek nanowłókien polimer-prekursor. Efektem procesu kalcynacji były nanowłókna ceramiczne o charakterystycznej dla metody elektroprzędzenia morfologii, w postaci pojedynczych nanocząstek, połączonych ze sobą, tworzących kształt włókna. Hybrydowe jednowymiarowe nanostruktury na bazie ZnO różniły się między sobą średnicami, przy czym zaobserwowano znaczny spadek wartości średnic po obróbce termicznej do zakresu 40-240 nm, co wynikało z całkowitej degradacji polimeru. Wyniki analizy struktury na podstawie obserwacji z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały we wszystkich badanych próbkach nanowłókien ceramicznych obecność fazy krystalicznej wurcytu, a więc najczęściej występującej formy sieci krystalicznej ZnO. Ponadto, na podstawie analizy SAED stwierdzono obecność dodatkowych pierścieni dyfrakcyjnych dla nanowłókien ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu, potwierdzając poprawne domieszkowanie jonami metali ziem rzadkich.

Wybrane w niniejszej pracy techniki spektroskopowe ujawniły skład chemiczny wytworzonych nanostruktur jednowymiarowych. W zakresie liczby falowej 580-470  $\text{cm}^{-1}$  na widmach FTIR elektroprzędzonych nanowłókien ZnO i nanowłókien hybrydowych wykazano występowanie drgań zginających Zn – O oraz drgań rozciągających Zn – O, które wskazują na obecność nanokrystalicznego tlenku cynku. Dodatkowo, zaobserwowano, że widma spektroskopowe Ramana wytworzonych nanomateriałów charakteryzują się obecnością refleksu odpowiadającego modowi  $E_{2H}$  o wysokiej intensywności, co świadczy o wysokiej krystaliczności otrzymanych nanowłókien. Wartym uwagi jest również fakt, że wykazano redukcję ilości wakansów

tlenowych w strukturze nanostruktur ZnO domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich, co potwierdza wypłaszczenie modu  $A_{1(LO)}$  wraz z domieszkowaniem sieci krystalicznej jonami europu i iterbu. Analiza widm XPS jednoznacznie potwierdziła obecność jonów trójwartościowych w strukturze nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>, co potwierdza zasadność zastosowanej metody wytwarzania fotokatalizatorów na bazie tlenku cynku, celowo modyfikowanych jonami obcych atomów w trój etapowym procesie. Poszerzone widma dyfrakcji rentgenowskiej nanostruktur hybrydowych względem widm nanowłókien ZnO wraz ze wzrostem odkształceń sieci krystalicznej wskazują na prawidłowe wbudowanie jonów europu i iterbu w sieć krystaliczną ZnO, przy jednoczesnej redukcji wielkości krystalitów nanowłókien hybrydowych, co również koresponduje z wynikami w pracach innych autorów [246,259,260].

Wyznaczone na podstawie pomiarów adsorpcji-desorpcji N<sub>2</sub> wartości powierzchni właściwej nanowłókien ceramicznych wahały się od 11,44 do ponad 27 m<sup>2</sup>/g, przy czym domieszkowanie jonami europu i iterbu struktury krystalicznej ZnO skutkowało ponad 2-krotnym wzrostem powierzchni właściwej BET. Warto nadmienić, że wyniki powierzchni właściwej nanostruktur 1D ZnO i ZnO domieszkowanych jonami Eu i Yb są wyższe niż uzyskiwane dotychczas wyniki innych grup badawczych z obszaru nanowłókien typu La-ZnO [165,261,262]. Bazując na pomiarach BJH, nanowłókna ZnO wykazały makroporowatą strukturę, przy czym proces domieszkowania jonami europu i iterbu nanostruktur tlenku cynku spowodował redukcję w średnicy porów i ujawnił strukturę mezoporowatą, niezwykle pożądaną w zastosowaniach w zaawansowanych procesach utleniania i redukcji pod wpływem światła.

Modyfikacja struktury krystalicznej tlenku cynku elektroprzędzonych nanowłókien ceramicznych jonami europu i iterbu była zabiegiem, którego celem było poszerzenie zakresu światła pochłanianego przez hybrydowe nanostruktury. Maksimum absorpcji promieniowania elektromagnetycznego wszystkich próbek nanowłókien ceramicznych mieściło się w bliskim ultrafiolecie, przy czym zakres absorpcji promieniowania domieszkowanych nanostruktur ZnO uległ przesunięciu w stronę podczerwieni, tym samym poszerzając spektrum pochłanianego światła przez nanowłókna. Wyznaczone wartości szerokości optycznych przerw wzbronionych wykazały redukcję z 3,02 eV do 2,55 eV, odpowiednio dla nanowłókien ZnO i ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>. Warto podkreślić, że szerokości przerw energetycznych nanostruktur tlenku cynku domieszkowanych Eu i Yb okazały się niższe niż w przypadku nanomateriałów

o tym samym składzie chemicznym charakteryzowanych w innych pracach naukowych [234–244].

Szczegółowym celem niniejszej pracy doktorskiej było określenie wpływu domieszkowania jonami europu i iterbu na aktywność fotokatalityczną nanowłókien ZnO. Na podstawie przeprowadzonych badań fotodegradacji błękitu metylenowego w obecności nanostruktur hybrydowych wykazano, że nanowłókna ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> charakteryzowały się podwyższoną aktywnością fotokatalityczną w obecności światła widzialnego w porównaniu do niedomieszkowanych nanostruktur jednowymiarowych ZnO, a także komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25, co potwierdza, że cel ten został spełniony. Warty odnotowania jest także fakt, że w porównaniu do P25 wytworzone w ramach niniejszej pracy nanowłókna ZnO wykazały wyższą degradację MB w świetle UV.

Poprzez realizację szeregu badań i przeprowadzonych analiz, zgodnie z wyznaczonym celem niniejszej pracy doktorskiej, który opierał się na zastosowaniu hybrydowej metody łączącej elektroprzędzenie i kalcynację do wytworzenia ceramicznych nanowłókien ZnO i ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu oraz określeniu wpływu domieszek jonów metali ziem rzadkich na strukturę, morfologię, własności optyczne i aktywność fotokatalityczną otrzymanych jednowymiarowych nanostruktur, możliwa była pozytywna weryfikacja postawionej tezy badawczej.

W oparciu o wyniki badań otrzymanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej można wnioskować o dużym potencjalnie aplikacyjnym elektroprzędzonych nanostruktur jednowymiarowych ZnO i ZnO domieszkowanych Yb<sup>3+</sup> oraz Eu<sup>3+</sup>. Korzystne, z punktu widzenia zastosowań fotokatalitycznych spektrum absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przesunięte w stronę fal podczerwonych, w porównaniu do zakresu absorpcji niedomieszkowanych nanowłókien tlenku cynku stwarza możliwości rozwoju wytworzonych nanomateriałów w tematyce zaawansowanych metod oczyszczania wody. Inną kluczową własnością wytworzonych fotokatalizatorów jest ich duża powierzchnia właściwa, która może być dostosowywana w trakcie procesu elektroprzędzenia i może sprzyjać zwiększeniu centrów aktywnych na powierzchni nanostruktur i tym samym efektywności procesu fotokatalizy.

O potrzebie opracowywania aktywnych fotokatalitycznie nanomateriałów świadczy mnogość prac naukowych opublikowanych w tej tematyce przez wiele zespołów badawczych na całym świecie. Według bazy naukowej Scopus opublikowano ponad 200 tysięcy artykułów naukowych w temacie fotokatalizy i fotodegradacji zanieczyszczeń,

z czego ponad połowa dotyczyła zastosowania nanomateriałów w zaawansowanych procesach utleniania i redukcji z udziałem światła [263]. Znaczne zainteresowanie naukowców zajmujących się inżynierią nanostruktur oraz badaniem potencjalnych zastosowań nanomateriałów w efektywnym oczyszczaniu wody i powietrza sugeruje, że wkrótce możemy być świadkami rewolucji w dziedzinie ochrony środowiska naturalnego, w tym w szczególności w zakresie fotokatalizy.



## 6. Wnioski

- 1) Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz udowodniono postawioną w niniejszej pracy doktorskiej tezę badawczą, że możliwe jest wytworzenie metodą elektroprzędzenia z roztworów i następną kalcynacją jednowymiarowych nanostruktur ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej, w szczególności o poszerzonym zakresie absorpcji promieniowania i wysokiej powierzchni właściwej.
- 2) Badania morfologii i struktury jednowymiarowych nanostruktur ceramicznych wykonane z wykorzystaniem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, metod spektroskopowych i rentgenografii strukturalnej potwierdziły, że zastosowane parametry elektroprzędzenia z roztworów umożliwiły otrzymanie jednowymiarowych nanostruktur polimer-prekursor o jednorodnej morfologii, pozbawionych defektów, mających średnice z zakresu od 40 do 1000 nm, które uległy znacznej redukcji w wyniku procesu kalcynacji i degradacji polimeru do zakresu wartości od 40 do 240 nm. Zaobserwowano także, że zastosowanie więcej niż jednego rodzaju prekursora w trakcie przygotowania roztworów przedziałniczych wpływa na wzrost średnic otrzymywanych nanowłókien polimer-prekursor i następnie ceramicznych.
- 3) Analiza XPS ceramicznych nanostruktur ZnO, ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> ujawniła prawidłową inkorporację trójwartościwych jonów europu i iterbu do sieci krystalicznej tlenku cynku, natomiast mapowanie pierwiastków EDS potwierdziło ich równomierną dyspersję w całej objętości nanowłókien, oraz brak niepożądanych faz krystalicznych i zanieczyszczeń, co potwierdzono także za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej.
- 4) Zabieg domieszkowania struktury krystalicznej ZnO jonami pierwiastków ziem rzadkich w postaci europu i iterbu skutkowało wzrostem powierzchni właściwej hybrydowych nanowłókien z wartości 11,44 m<sup>2</sup>/g do ponad 27 m<sup>2</sup>/g, kolejno dla nanowłókien tlenku cynku i nanowłókien ZnO:Eu<sup>3+</sup>. Zmianie uległ również parametr porowatości analizowanych nanomateriałów – wbudowanie jonów europu i iterbu do matrycy ZnO doprowadziło do zmiany z makroporowatej do mezoporowatej struktury, charakteryzującej się mniejszymi średnicami porów.
- 5) Na podstawie widm absorpcyjnych nanostruktur hybrydowych uzyskanych z wykorzystaniem spektrofotometru UV/Vis wykazano, że maksimum absorpcji

wszystkich próbek znajdowało się w obszarze bliskiego ultrafioletu, przy czym w porównaniu do nanowłókien ZnO, krawędź absorpcji nanowłókien domieszkowanych jonami europu i iterbu uległa przesunięciu w stronę fal widzialnych. Tym samym domieszkowanie sieci ZnO jonami metali ziem rzadkich poszerzyło zakres absorpcji promieniowania elektromagnetycznego hybrydowych nanostruktur. W rezultacie, znacznej redukcji uległy wartości szerokości optycznej przerwy energetycznej z 3,02 eV dla niedomieszkowanych nanostruktur ZnO do wartości 2,55 eV dla nanowłókien ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>.

- 6) W oparciu o wyniki badań aktywności fotokatalitycznej jednowymiarowych nanostruktur ceramicznych wykazano, że domieszkowanie jonami Yb<sup>3+</sup> oraz Eu<sup>3+</sup> struktury krystalicznej tlenku cynku pozytywnie wpłynęło na wzrost stopnia degradacji błękitu metylenowego z udziałem światła widzialnego w porównaniu do stopnia degradacji zaobserwowanego dla niedomieszkowanych nanowłókien ZnO i komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25. Stwierdzono także, że w porównaniu do komercyjnego P25, nanostruktury ZnO wykazywały się wyższą degradacją barwnika modelowego podczas naświetlania UV, na co może wskazywać morfologia jednowymiarowych nanostruktur, ale i inne własności fizykochemiczne, takie jak mobilność elektronów tlenku cynku, która może być nawet 200-krotnie wyższa niż mobilność elektronów dwutlenku tytanu.

## Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zastosowanie hybrydowej metody łączącej technikę zol-żel przygotowania roztworów przedzalnicych, proces elektroprzędzenia nanowłókien polimer-prekursor oraz kalcynację w wysokiej temperaturze, w celu wytwarzania ceramicznych nanowłókien ZnO oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> i ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> i zbadanie wpływu domieszek jonów metali ziem rzadkich na strukturę, morfologię, własności optyczne i aktywność fotokatalityczną jednowymiarowych nanostruktur ZnO. Pierwszy etap pracy obejmował przygotowanie jednorodnych roztworów przedzalnicych o stosunku molowym prekursorów z zakresu 0,0075-0,0085 mol/dm<sup>3</sup> i stężeniu polimeru PVP równym 10%. Roztwory poddawano przedzeniu w polu elektrostatycznym przy ściśle określonych parametrach procesu, w wyniku którego otrzymano nanowłókna polimer-prekursor pozbawione defektów o średnicach z zakresu 40-1000 nm. W drugim etapie elektroprzędzone nanostruktury 1D poddawano procesowi kalcynacji w temperaturze 500°C, która została wyznaczona na podstawie badań TGA nanowłókien polimer-prekursor. Bazując na analizie morfologii i struktury nanowłókien ceramicznych otrzymanych w trakcie drugiego etapu wykazano polikrystaliczny charakter nanostruktur hybrydowych z charakterystyczną dla metody elektroprzędzenia morfologią pojedynczych nanocząstek połączonych ze sobą tworzących kształt włókna o średnicach z zakresu 40-240 nm. W oparciu o analizę wyników zastosowanych w pracy metod spektroskopowych potwierdzono obecność krystalicznej fazy ZnO w postaci wurcytu oraz wbudowanie pierwiastków Eu i Yb do sieci krystalicznej tlenku cynku w postaci jonów trójdotatnich. Dodatkowo, na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich i zastosowania metody Haldera-Wagnera możliwe było wyznaczenie wielkości kryształitów, które uległy redukcji wraz z domieszkowaniem struktury ZnO jonami europu i iterbu, przy jednoczesnym wzroście odkształceń sieci krystalicznej tlenku cynku. Za pomocą spektrofotometru UV/Vis wyznaczono wykresy absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, które wykazały przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę fal widzialnych, a wyznaczone ze wzoru Tauca wartości E<sub>g</sub> wykazały redukcję z 3,02 eV dla nanowłókien ZnO do 2,55 eV dla nanostruktur ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>. Poszerzenie zakresu absorpcji promieniowania nanostruktur hybrydowych wpłynął na podwyższenie aktywności fotokatalitycznej nanowłókien tlenku cynku domieszkowanych jednocześnie Yb<sup>3+</sup> oraz Eu<sup>3+</sup> z udziałem światła widzialnego w porównaniu do nanostruktur ZnO i komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25.

## Abstract

The aim of this work was to apply a hybrid method combining the sol-gel technique of preparing spinning solutions, the electrospinning process of polymer-precursor nanofibers and high-temperature calcination to produce ceramic ZnO nanofibers and ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> and ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> and to investigate the influence of rare earth ion dopants on the structure, morphology, optical properties and photocatalytic activity of one-dimensional ZnO nanostructures. The first stage of the work included the preparation of homogeneous spinning solutions with the molar ratio of precursors in the range of 0.0075-0.0085 mol/dm<sup>3</sup> and the concentration of PVP polymer equal to 10%. The solutions were spun in an electrostatic field with strictly defined process parameters, which resulted in obtaining defect-free polymer-precursor nanofibers with diameters in the range of 40-1000 nm. In the second stage, the electrospun 1D nanostructures were calcined at 500°C, which was determined based on TGA tests of polymer-precursor nanofibers. Based on the analysis of the morphology and structure of ceramic nanofibers obtained during the second stage, the polycrystalline nature of hybrid nanostructures was demonstrated with the morphology of individual nanoparticles sintered together to form the shape of a fiber with diameters in the range of 40-240 nm, characteristic for the electrospinning method. Based on the analysis of the results of the spectroscopic methods used in this work, the presence of the crystalline phase of ZnO in the form of wurtzite and the incorporation of Eu and Yb elements into the crystal lattice of zinc oxide in the form of tripositive ions were confirmed. In addition, based on X-ray diffraction patterns and the application of the Halder-Wagner method, it was possible to determine the size of crystallites that were reduced with the doping of the ZnO structure with europium and ytterbium ions, with a simultaneous increase in the deformation of the zinc oxide crystal lattice. Using a UV/Vis spectrophotometer, electromagnetic radiation absorption graphs were determined, which showed a shift of the absorption edge towards visible waves, and the E<sub>g</sub> values determined from the Tauc formula showed a reduction from 3.02 eV for ZnO nanofibers to 2.55 eV for ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> nanostructures. The widening of absorption range of hybrid nanostructures influenced the increase in the photocatalytic activity of zinc oxide nanofibers simultaneously doped with Yb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> under visible light compared to ZnO nanostructures and the commercially used P25 photocatalyst.

## 7. Literatura

1. Ali, S.S.; Al-Tohamy, R.; Sun, J. Performance of *Meyerozyma Caribbica* as a Novel Manganese Peroxidase-Producing Yeast Inhabiting Wood-Feeding Termite Gut Symbionts for Azo Dye Decolorization and Detoxification. *Sci. Total Environ.* **2022**, *806*, 150665, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2021.150665.
2. Chandanshive, V.; Kadam, S.; Rane, N.; Jeon, B.H.; Jadhav, J.; Govindwar, S. In Situ Textile Wastewater Treatment in High Rate Transpiration System Furrows Planted with Aquatic Macrophytes and Floating Phytobeds. *Chemosphere* **2020**, *252*, 126513, doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126513.
3. Holkar, C.R.; Jadhav, A.J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N.M.; Pandit, A.B. A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. *J. Environ. Manage.* **2016**, *182*, 351–366, doi:10.1016/J.JENVMAN.2016.07.090.
4. Lellis, B.; Fávaro-Polonio, C.Z.; Pamphile, J.A.; Polonio, J.C. Effects of Textile Dyes on Health and the Environment and Bioremediation Potential of Living Organisms. *Biotechnol. Res. Innov.* **2019**, *3*, 275–290, doi:10.1016/J.BIORI.2019.09.001.
5. IndiaMART - Indian Manufacturers Suppliers Exporters Directory, India Exporter Manufacturer Available online: <https://www.indiamart.com/> (accessed on 6 September 2024).
6. Thangaraj, S.; Bankole, P.O.; Sadasivam, S.K. Microbial Degradation of Azo Dyes by Textile Effluent Adapted, *Enterobacter Hormaechei* under Microaerophilic Condition. *Microbiol. Res.* **2021**, *250*, 126805, doi:10.1016/J.MICRES.2021.126805.
7. Elgarahy, A.M.; Elwakeel, K.Z.; Mohammad, S.H.; Elshoubaky, G.A. A Critical Review of Biosorption of Dyes, Heavy Metals and Metalloids from Wastewater as an Efficient and Green Process. *Clean. Eng. Technol.* **2021**, *4*, 100209, doi:10.1016/J.CLET.2021.100209.
8. Manickam, P.; Vijay, D. Chemical Hazards in Textiles. *Chem. Manag. Text. Fash.* **2021**, 19–52, doi:10.1016/B978-0-12-820494-8.00002-2.
9. Feng, J.; Cerniglia, C.E.; Chen, H. Toxicological Significance of Azo Dye Metabolism by Human Intestinal Microbiota. *Front. Biosci. (Elite Ed)*. **2012**, *4*, 568, doi:10.2741/400.
10. Liang, J.; Ning, X. an; Kong, M.; Liu, D.; Wang, G.; Cai, H.; Sun, J.; Zhang, Y.; Lu, X.; Yuan, Y. Elimination and Ecotoxicity Evaluation of Phthalic Acid Esters from Textile-Dyeing Wastewater. *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 115–122, doi:10.1016/J.ENVPOL.2017.08.006.
11. Ghaedi, M.; Hajjati, S.; Mahmudi, Z.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Maity, A.; Gupta, V.K. Modeling of Competitive Ultrasonic Assisted Removal of the Dyes – Methylene Blue and Safranin-O Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **2015**, *268*, 28–37,

- doi:10.1016/J.CEJ.2014.12.090.
12. Rawat, D.; Sharma, R.S.; Karmakar, S.; Arora, L.S.; Mishra, V. Ecotoxic Potential of a Presumably Non-Toxic Azo Dye. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *148*, 528–537, doi:10.1016/J.ECOENV.2017.10.049.
  13. Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A.; El Harfi, A. Textile Finishing Dyes and Their Impact on Aquatic Environs. *Heliyon* **2019**, *5*, e02711, doi:10.1016/J.HELİYON.2019.E02711.
  14. Tounsadi, H.; Metarfi, Y.; Taleb, M.; El Rhazi, K.; Rais, Z. Impact of Chemical Substances Used in Textile Industry on the Employee's Health: Epidemiological Study. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2020**, *197*, 110594, doi:10.1016/J.ECOENV.2020.110594.
  15. Jin, X.; Wu, C.; Tian, X.; Wang, P.; Zhou, Y.; Zuo, J. A Magnetic-Void-Porous MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Carbon Microspheres Nano-Catalyst for Catalytic Ozonation: Preparation, Performance and Mechanism. *Environ. Sci. Ecotechnology* **2021**, *7*, 100110, doi:10.1016/J.ESE.2021.100110.
  16. Suryavathi, V.; Sharma, S.; Sharma, S.; Saxena, P.; Pandey, S.; Grover, R.; Kumar, S.; Sharma, K.P. Acute Toxicity of Textile Dye Wastewaters (Untreated and Treated) of Sanganer on Male Reproductive Systems of Albino Rats and Mice. *Reprod. Toxicol.* **2005**, *19*, 547–556, doi:10.1016/J.REPROTOX.2004.09.011.
  17. Islam, A.; Teo, S.H.; Taufiq-Yap, Y.H.; Ng, C.H.; Vo, D.V.N.; Ibrahim, M.L.; Hasan, M.M.; Khan, M.A.R.; Nur, A.S.M.; Awual, M.R. Step towards the Sustainable Toxic Dyes Removal and Recycling from Aqueous Solution- A Comprehensive Review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *175*, 105849, doi:10.1016/J.RESCONREC.2021.105849.
  18. Azanaw, A.; Birlie, B.; Teshome, B.; Jemberie, M. Textile Effluent Treatment Methods and Eco-Friendly Resolution of Textile Wastewater. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* **2022**, *6*, 100230, doi:10.1016/J.CSCEE.2022.100230.
  19. Samsami, S.; Mohamadi, M.; Sarrafzadeh, M.H.; Rene, E.R.; Firoozbahr, M. Recent Advances in the Treatment of Dye-Containing Wastewater from Textile Industries: Overview and Perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *143*, 138–163, doi:10.1016/J.PSEP.2020.05.034.
  20. Akpomie, K.G.; Conradie, J. Advances in Application of Cotton-Based Adsorbents for Heavy Metals Trapping, Surface Modifications and Future Perspectives. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2020**, *201*, 110825, doi:10.1016/J.ECOENV.2020.110825.
  21. Ali, S.S.; Sun, J.; Koutra, E.; El-Zawawy, N.; Elsamahy, T.; El-Shetehy, M. Construction of a Novel Cold-Adapted Oleaginous Yeast Consortium Valued for Textile Azo Dye Wastewater Processing and Biorefinery. *Fuel* **2021**, *285*, 119050, doi:10.1016/J.FUEL.2020.119050.
  22. Liu, W.; You, Y.; Sun, D.; Wang, S.; Zhu, J.; Liu, C. Decolorization and Detoxification

- of Water-Insoluble Sudan Dye by *Shewanella Putrefaciens* CN32 Co-Cultured with *Bacillus Circulans* BWL1061. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *166*, 11–17, doi:10.1016/J.ECOENV.2018.09.055.
23. Ambaye, T.G.; Hagos, K. Photocatalytic and Biological Oxidation Treatment of Real Textile Wastewater. *Nanotechnol. Environ. Eng.* **2020**, *5*, 1–11, doi:10.1007/S41204-020-00094-W/FIGURES/4.
24. Nanotechnology Market Size, Share, Value | Forecast [2032] Available online: <https://www.fortunebusinessinsights.com/nanotechnology-market-108466> (accessed on 8 September 2024).
25. Scopus - Document Search Results | Signed In Available online: [https://www.scopus.com/results/results.uri?sort=plf-f&src=s&st1=nano\\*&sid=e480b35b5bb97f02582cd14bf5cacaaf&sot=b&sdt=b&sl=20&s=TITLE-ABS-KEY%28nano\\*%29&origin=searchbasic&editSaveSearch=&yearFrom=Before+1960&yearTo=Present&sessionSearchId=e480b35b5bb97f02582cd14bf5cacaaf&limit=10](https://www.scopus.com/results/results.uri?sort=plf-f&src=s&st1=nano*&sid=e480b35b5bb97f02582cd14bf5cacaaf&sot=b&sdt=b&sl=20&s=TITLE-ABS-KEY%28nano*%29&origin=searchbasic&editSaveSearch=&yearFrom=Before+1960&yearTo=Present&sessionSearchId=e480b35b5bb97f02582cd14bf5cacaaf&limit=10) (accessed on 8 September 2024).
26. Hornyak, G.L.; Dutta, J.; Tibbals, H.F.; Rao, A. Introduction to Nanoscience. **2008**, doi:10.1201/B12835.
27. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nat.* **1972**, *238*, 37–38, doi:10.1038/238037a0.
28. Tahir, M.B.; Iqbal, T.; Rafique, M.; Rafique, M.S.; Nawaz, T.; Sagir, M. Nanomaterials for Photocatalysis. *Nanotechnol. Photocatal. Environ. Appl.* **2020**, *65–76*, doi:10.1016/B978-0-12-821192-2.00005-X.
29. Feliczak-Guzik, A. Nanomaterials as Photocatalysts—Synthesis and Their Potential Applications. *Mater.* **2023**, *Vol. 16, Page 193* **2022**, *16*, 193, doi:10.3390/MA16010193.
30. Thomas Diehl, H.; Allam, S.S.; Annis, J.; -, al Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalysis. *J. Phys. D Appl. Phys. Top. Rev.* **2017**, *50*, 193003, doi:10.1088/1361-6463/aa6500.
31. Tahir, M.B.; Sohaib, M.; Sagir, M.; Rafique, M. Role of Nanotechnology in Photocatalysis. *Encycl. Smart Mater.* **2022**, *578*, doi:10.1016/B978-0-12-815732-9.00006-1.
32. Thongam, D.D.; Chaturvedi, H. Advances in Nanomaterials for Heterogeneous Photocatalysis. *Nano Express* **2021**, *2*, 012005, doi:10.1088/2632-959X/ABEB8D.
33. Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O’Shea, K.; et al. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 331–349, doi:10.1016/J.APCATB.2012.05.036.

34. Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D.W. Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919–9986, doi:10.1021/CR5001892/ASSET/CR5001892.FP.PNG\_V03.
35. Ghosh-Mukerji, S.; Haick, H.; Schwartzman, M.; Paz, Y. Selective Photocatalysis by Means of Molecular Recognition [20]. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10776–10777, doi:10.1021/JA0117635/ASSET/JA0117635.FP.PNG\_V03.
36. He, X.; Wu, M.; Ao, Z.; Lai, B.; Zhou, Y.; An, T.; Wang, S. Metal–Organic Frameworks Derived C/TiO<sub>2</sub> for Visible Light Photocatalysis: Simple Synthesis and Contribution of Carbon Species. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *403*, 124048, doi:10.1016/J.JHAZMAT.2020.124048.
37. Zhang, X. xuan; Xiao, Y. guan; Cao, S. sheng; Yin, Z. liang; Liu, Z.Q. Ternary TiO<sub>2</sub>@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> Hollow Photocatalyst Drives Robust Visible-Light Photocatalytic Performance and Excellent Recyclability. *J. Clean. Prod.* **2022**, *352*, 131560, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2022.131560.
38. Cheng, Y.; Gao, J.; Shi, Q.; Li, Z.; Huang, W. In Situ Electrochemical Reduced Au Loaded Black TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Visible Light Photocatalysis. *J. Alloys Compd.* **2022**, *901*, 163562, doi:10.1016/J.JALLCOM.2021.163562.
39. Al Hallak, M.; Verdier, T.; Bertron, A.; Castelló Lux, K.; El Atti, O.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Hot, J.; Roques, C.; Bailly, J.D. Comparison of Photocatalytic Biocidal Activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Au/ZnO on Escherichia Coli and on Aspergillus Niger under Light Intensity Close to Real-Life Conditions. *Catal. 2023, Vol. 13, Page 1139* **2023**, *13*, 1139, doi:10.3390/CATAL13071139.
40. O’Neill, S.; Robertson, J.M.C.; Héquet, V.; Chazarenc, F.; Pang, X.; Ralphs, K.; Skillen, N.; Robertson, P.K.J. Comparison of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Photocatalysts for the Inactivation of Escherichia Coli in Water Using Slurry and Rotating-Disk Photocatalytic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 18952–18959, doi:10.1021/ACS.IECR.3C00508/ASSET/IMAGES/LARGE/IE3C00508\_0005.JPEG.
41. Náfrádi, M.; Alapi, T.; Veres, B.; Farkas, L.; Bencsik, G.; Janáky, C. Comparison of TiO<sub>2</sub> and ZnO for Heterogeneous Photocatalytic Activation of the Peroxydisulfate Ion in Trimethoprim Degradation. *Materials (Basel)*. **2023**, *16*, 5920, doi:10.3390/MA16175920/S1.
42. Matysiak, W.; Zaborowska, M. Hybrid ZnO/ZnO-NPs Nanofibres Fabricated via Electrospinning. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2019**, *Vol. 94*, 5–12, doi:10.5604/01.3001.0013.5116.
43. Matysiak, W.; Tański, T.; Zaborowska, M. Manufacturing Process, Characterization and Optical Investigation of Amorphous 1D Zinc Oxide Nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *442*, 382–389, doi:10.1016/J.APSUSC.2018.01.041.



44. Samadipakchin, P.; Mortaheb, H.R.; Zolfaghari, A. ZnO Nanotubes: Preparation and Photocatalytic Performance Evaluation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *337*, 91–99, doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2017.01.018.
45. Choudhary, S.; Sahu, K.; Bisht, A.; Satpati, B.; Mohapatra, S. Rapid Synthesis of ZnO Nanowires and Nanoplates with Highly Enhanced Photocatalytic Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541*, 148484, doi:10.1016/J.APSUSC.2020.148484.
46. Berberoğlu, E.A.; Koç, M.M.; Kurnaz Yetim, N.; Özcan, C. Highly Efficient ZnO Nanoflowers for the Removal of Highly Toxic Aqueous Pb(II) and Cr(VI). *J. Iran. Chem. Soc.* **2023**, *20*, 2821–2830, doi:10.1007/S13738-023-02878-8/TABLES/5.
47. Tański, T.; Zaborowska, M.; Jarka, P.; Woźniak, A. Hydrophilic ZnO Thin Films Doped with Ytterbium and Europium Oxide. *Sci. Reports 2022 121* **2022**, *12*, 1–14, doi:10.1038/s41598-022-14899-z.
48. Wiesmann, N.; Mandler, S.; Buhr, C.R.; Ritz, U.; Kämmerer, P.W.; Brieger, J. Zinc Oxide Nanoparticles Exhibit Favorable Properties to Promote Tissue Integration of Biomaterials. *Biomedicines* **2021**, *9*, doi:10.3390/BIOMEDICINES9101462.
49. Li, Y.; Li, J.; Li, M.; Sun, J.; Shang, X.; Ma, Y. Biological Mechanism of ZnO Nanomaterials. *J. Appl. Toxicol.* **2024**, *44*, 107–117, doi:10.1002/JAT.4522.
50. Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W.G. The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 195503, doi:10.1088/0953-8984/24/19/195503.
51. Briscoe, J.; Dunn, S. Extremely Thin Absorber Solar Cells Based on Nanostructured Semiconductors. <https://doi.org/10.1179/026708311X13135950699209> **2011**, *27*, 1741–1756, doi:10.1179/026708311X13135950699209.
52. Zhu, X.; Wang, J.; Yang, D.; Liu, J.; He, L.; Tang, M.; Feng, W.; Wu, X. Fabrication, Characterization and High Photocatalytic Activity of Ag–ZnO Heterojunctions under UV-Visible Light. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 27257–27266, doi:10.1039/D1RA05060E.
53. Mirzaefard, Z.; Shariatnia, Z.; Jourshabani, M.; Rezaei Darvishi, S.M. ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 15894–15911, doi:10.1021/ACS.IECR.0C03192/SUPPL\_FILE/IE0C03192\_SI\_001.PDF.
54. Zhang, Q.; Zhao, X.; Duan, L.; Shen, H.; Liu, R. Controlling Oxygen Vacancies and Enhanced Visible Light Photocatalysis of CeO<sub>2</sub>/ZnO Nanocomposites. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *392*, 112156, doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.112156.
55. Kavitha, R.; Kumar, S.G. A Review on Plasmonic Au-ZnO Heterojunction Photocatalysts: Preparation, Modifications and Related Charge Carrier Dynamics. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *93*, 59–91, doi:10.1016/J.MSSP.2018.12.026.

56. Kumar, S.G.; Rao, K.S.R.K. Physics and Chemistry of CdTe/CdS Thin Film Heterojunction Photovoltaic Devices: Fundamental and Critical Aspects. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *7*, 45–102, doi:10.1039/C3EE41981A.
57. Sanchez Rayes, R.M.; Kumar, Y.; Cortes-Jácome, M.A.; Toledo Antonio, J.A.; Mathew, X.; Mathews, N.R. Effect of Eu Doping on the Physical, Photoluminescence, and Photocatalytic Characteristics of ZnO Thin Films Grown by Sol–Gel Method. *Phys. status solidi* **2017**, *214*, 1700229, doi:10.1002/PSSA.201700229.
58. Yang, W.; Li, X.; Chi, D.; Zhang, H.; Liu, X. Lanthanide-Doped Upconversion Materials: Emerging Applications for Photovoltaics and Photocatalysis. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 482001, doi:10.1088/0957-4484/25/48/482001.
59. Vakili, B.; Shahmoradi, B.; Maleki, A.; Safari, M.; Yang, J.; Pawar, R.R.; Lee, S.M. Synthesis of Immobilized Cerium Doped ZnO Nanoparticles through the Mild Hydrothermal Approach and Their Application in the Photodegradation of Synthetic Wastewater. *J. Mol. Liq.* **2019**, *280*, 230–237, doi:10.1016/J.MOLLIQ.2018.12.103.
60. Alkahtani, E.A.; Merad, A.E.; Boufatah, M.R.; Benosman, A. DFT Investigation of Structural, Electronic and Optical Properties of Pure and Er-Doped ZnO: Modified Becke-Johnson Exchange Potential. *Optik (Stuttg.)* **2017**, *128*, 274–280, doi:10.1016/J.IJLEO.2016.10.032.
61. Kumar, P.; Singh, R.; Pandey, P.C. Enhanced Ultraviolet Photo-Response in Dy Doped ZnO Thin Film. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, doi:10.1063/1.5015959/155019.
62. Poornaprakash, B.; Chalapathi, U.; Sekhar, M.C.; Rajendar, V.; Vattikuti, S.V.P.; Pratap Reddy, M.S.; Suh, Y.; Park, S.H. Effect of Eu<sup>3+</sup> on the Morphology, Structural, Optical, Magnetic, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanoparticles. *Superlattices Microstruct.* **2018**, *123*, 154–163, doi:10.1016/J.SPMI.2018.07.010.
63. Honglin, L.; Yingbo, L.; Jinzhu, L.; Ke, Y. Experimental and First-Principles Studies of Structural and Optical Properties of Rare Earth (RE = La, Er, Nd) Doped ZnO. *J. Alloys Compd.* **2014**, *617*, 102–107, doi:10.1016/J.JALLCOM.2014.08.019.
64. Sin, J.C.; Lam, S.M.; Satoshi, I.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R. Sunlight Photocatalytic Activity Enhancement and Mechanism of Novel Europium-Doped ZnO Hierarchical Micro/Nanospheres for Degradation of Phenol. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 258–268, doi:10.1016/J.APCATB.2013.11.001.
65. Sin, J.C.; Lam, S.M. Hydrothermal Synthesis of Europium-Doped Flower-like ZnO Hierarchical Structures with Enhanced Sunlight Photocatalytic Degradation of Phenol. *Mater. Lett.* **2016**, *182*, 223–226, doi:10.1016/J.MATLET.2016.06.126.
66. Chang, C.J.; Lin, C.Y.; Hsu, M.H. Enhanced Photocatalytic Activity of Ce-Doped ZnO Nanorods under UV and Visible Light. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45*, 1954–1963, doi:10.1016/J.JTICE.2014.03.008.

67. Selvaraj, S.; Mohan, M.K.; Navaneethan, M.; Ponnusamy, S.; Muthamizhchelvan, C. Synthesis and Photocatalytic Activity of Gd Doped ZnO Nanoparticles for Enhanced Degradation of Methylene Blue under Visible Light. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *103*, 104622, doi:10.1016/J.MSSP.2019.104622.
68. Dhir, R. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye under UV Irradiation in the Presence of Synthesized PVP Capped Pure and Gadolinium Doped ZnO Nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *746*, 137302, doi:10.1016/J.CPLETT.2020.137302.
69. Vaiano, V.; Matarangolo, M.; Sacco, O.; Sannino, D. Photocatalytic Treatment of Aqueous Solutions at High Dye Concentration Using Praseodymium-Doped ZnO Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *209*, 621–630, doi:10.1016/J.APCATB.2017.03.015.
70. Dash, D.; Panda, N.R.; Sahu, D. Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Europium Doped ZnO Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *494*, 666–674, doi:10.1016/J.APSUSC.2019.07.089.
71. Wang, L.; Ji, Z.; Lin, J.; Li, P. Preparation and Optical and Photocatalytic Properties of Ce-Doped ZnO Microstructures by Simple Solution Method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, *71*, 401–408, doi:10.1016/J.MSSP.2017.09.001.
72. Shen, Z.; Zhang, Q.; Yin, C.; Kang, S.; Jia, H.; Li, X.; Li, X.; Wang, Y.; Cui, L. Facile Synthesis of 3D Flower-like Mesoporous Ce-ZnO at Room Temperature for the Sunlight-Driven Photocatalytic Degradations of RhB and Phenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *556*, 726–733, doi:10.1016/J.JCIS.2019.08.111.
73. Sin, J.C.; Lam, S.M.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R. Photocatalytic Performance of Novel Samarium-Doped Spherical-like ZnO Hierarchical Nanostructures under Visible Light Irradiation for 2,4-Dichlorophenol Degradation. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *401*, 40–49, doi:10.1016/J.JCIS.2013.03.043.
74. Thi, V.H.T.; Lee, B.K. Effective Photocatalytic Degradation of Paracetamol Using La-Doped ZnO Photocatalyst under Visible Light Irradiation. *Mater. Res. Bull.* **2017**, *96*, 171–182, doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2017.04.028.
75. Al Abri, R.; Al Marzouqi, F.; Kuvarega, A.T.; Meetani, M.A.; Al Kindy, S.M.Z.; Karthikeyan, S.; Kim, Y.; Selvaraj, R. Nanostructured Cerium-Doped ZnO for Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals in Aqueous Solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *384*, 112065, doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.112065.
76. Lee, G.J.; Lin, C.Y.; Wu, J.J. Preparation of Dumbbell-like Er/ZnO Microrods with Efficient Energy Upconversion for the Catalytic Degradation of Tartaric Acid in Water. *Top. Catal.* **2017**, *60*, 1359–1369, doi:10.1007/S11244-017-0820-2/FIGURES/10.
77. Silva, M.C.R.; Castro-Lopes, S.; Jerônimo, A.G.; Barbosa, R.; Lins, A.; Trigueiro, P.; Viana, B.C.; Araujo, F.P.; Osajima, J.A.; Peña-Garcia, R.R. Green Synthesis of Er-Doped

- ZnO Nanoparticles: An Investigation on the Methylene Blue, Eosin, and Ibuprofen Removal by Photodegradation. *Mol.* **2024**, Vol. 29, Page 391 **2024**, 29, 391, doi:10.3390/MOLECULES29020391.
78. Kaldante, Y.D.; Shirsat, R.N.; Chaskar, M.G. A Comparative Photocatalytic Degradation Study of Thymol Blue Dye over Pristine ZnO and Er-Doped ZnO. *Indian J. Chem. Technol.* **2024**, 31, 175–185, doi:10.56042/IJCT.V31I2.5981.
79. Ben Haj Othmen, W.; Ben Ali, M.; Bouslama, W.; Elhouichet, H. Solar Driven Photocatalytic Properties of Sm<sup>3+</sup> Doped ZnO Nanocrystals. *Ceram. Int.* **2020**, 46, 18878–18887, doi:10.1016/J.CERAMINT.2020.04.208.
80. Dong, X.; Yu, X.; Zhang, X.; Zhang, Z.; He, X.; Wei, R.; Bai, Y.; Fan, J. Synthesis of Tb-Doped ZnO/RGO Nanocomposites and Its Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *Diam. Relat. Mater.* **2023**, 133, 109765, doi:10.1016/J.DIAMOND.2023.109765.
81. Ghrib, T.; Massoudi, I.; Al-Otaibi, A.L.; Al-Malki, A.; Kharma, A.; Al-Hashem, E.; Al-Ghamdi, R.A.; Al-Zuraie, R.A. Effects of Terbium Doping on Structural, Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Nanopowder Prepared by Solid-State Reaction. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2021**, 31, 239–250, doi:10.1007/S10904-020-01761-W/FIGURES/14.
82. Ibrahim, M.M.; Asal, S. Physicochemical and Photocatalytic Studies of Ln<sup>3+</sup>- ZnO for Water Disinfection and Wastewater Treatment Applications. *J. Mol. Struct.* **2017**, 1149, 404–413, doi:10.1016/J.MOLSTRUC.2017.08.007.
83. Gong, X.; Tang, L.; Wang, R.; Guo, Z.; Huang, P.; Zhou, L.; Zou, J.; Lei, J.; Liu, H.; Li, N.; et al. Achieving Efficient Photocatalytic Uranium Extraction within a Record Short Period of 3 Min by Up-Conversion Erbium Doped ZnO Nanosheets. *Chem. Eng. J.* **2022**, 450, 138044, doi:10.1016/J.CEJ.2022.138044.
84. EUR-Lex - 32022H0614(01) - EN - EUR-Lex Available online: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32022H0614\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32022H0614(01)) (accessed on 26 April 2024).
85. Rizwan, M.; Shoukat, A.; Ayub, A.; Razzaq, B.; Tahir, M.B. Types and Classification of Nanomaterials. *Nanomater. Synth. Charact. Hazards Saf.* **2021**, 31–54, doi:10.1016/B978-0-12-823823-3.00001-X.
86. Eremina, A.S.; Kargina, Y. V.; Kharin, A.Y.; Petukhov, D.I.; Timoshenko, V.Y. Mesoporous Silicon Nanoparticles Covered with PEG Molecules by Mechanical Grinding in Aqueous Suspensions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, 331, 111641, doi:10.1016/J.MICROMESO.2021.111641.
87. Khashan, K.S.; Sulaiman, G.M.; Abdulameer, F.A.; Albukhaty, S.; Ibrahim, M.A.; Al-Muhimeed, T.; Alobaid, A.A. Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by

- One-Step Laser Ablation in Liquid. *Appl. Sci.* 2021, Vol. 11, Page 4623 **2021**, 11, 4623, doi:10.3390/APP11104623.
88. Yadav, S.; Satija, J. Shape Dependent Sensing Potential of Gold Nanoparticles in Etching Based Multicolorimetric Plasmonic-ELISA. *Nanoscale Adv.* **2022**, 4, 3928–3939, doi:10.1039/D2NA00266C.
89. Faria, A.L.A.; Centurion, H.A.; Torres, J.A.; Gonçalves, R. V.; Ribeiro, L.S.; Riberio, C.; da Cruz, J.C.; Nogueira, F.G.E. Enhancing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Activity for CO<sub>2</sub> Photoreduction through Cu Nanoparticles Cocatalyst Deposited by DC-Magnetron Sputtering. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2021**, 53, 101739, doi:10.1016/J.JCOU.2021.101739.
90. Diallo, A.; Mothudi, B.M.; Manikandan, E.; Maaza, M. Luminescent Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals by Aspalathus Linearis' Extract: Structural and Optical Properties. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.026010> **2016**, 10, 026010, doi:10.1117/1.JNP.10.026010.
91. Shen, P.C.; Lin, Y.; Su, C.; McGahan, C.; Lu, A.Y.; Ji, X.; Wang, X.; Wang, H.; Mao, N.; Guo, Y.; et al. Healing of Donor Defect States in Monolayer Molybdenum Disulfide Using Oxygen-Incorporated Chemical Vapour Deposition. *Nat. Electron.* 2021 51 **2021**, 5, 28–36, doi:10.1038/s41928-021-00685-8.
92. Malekzadeh, M.; Rohani, P.; Liu, Y.; Raszewski, A.; Ghanei, F.; Swihart, M.T. Laser Pyrolysis Synthesis of Zinc-Containing Nanomaterials Using Low-Cost Ultrasonic Spray Delivery of Precursors. *Powder Technol.* **2020**, 376, 104–112, doi:10.1016/J.POWTEC.2020.08.011.
93. Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353–389, doi:10.1002/ADMA.200390087.
94. Weber, J.; Singhai, R.; Zekri, S.; Kumar, A. One-Dimensional Nanostructures: Fabrication, Characterisation and Applications. <https://doi.org/10.1179/174328008X348183> **2008**, 53, 235–255, doi:10.1179/174328008X348183.
95. Lieber, C.M. One-Dimensional Nanostructures: Chemistry, Physics & Applications. *Solid State Commun.* **1998**, 107, 607–616, doi:10.1016/S0038-1098(98)00209-9.
96. Smok, W.; Zaborowska, M.; Tański, T. Semiconductor Nanowires. *Nanowires Appl. Chem. Mater. Technol.* **2023**, 19–31, doi:10.1201/9781003296621-2/SEMICONDUCTOR-NANOWIRES-WERONIKA-SMOK-MARTA-ZABOROWSKA-TOMASZ-TAN.
97. Samykano, M. Progress in One-Dimensional Nanostructures. *Mater. Charact.* **2021**, 179, 111373, doi:10.1016/J.MATCHAR.2021.111373.
98. Xue, Z.; Xiong, Q.; Zou, C.; Chi, H.; Hu, X.; Ji, Z. Growth of Carbon Nanofibers through

- Chemical Vapor Deposition for Enhanced Sodium Ion Storage. *Mater. Res. Bull.* **2021**, *133*, 111049, doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2020.111049.
99. Bai, M.; Chen, M.; Li, X.; Wang, Q. One-Step CVD Growth of ZnO Nanorod/SnO<sub>2</sub> Film Heterojunction for NO<sub>2</sub> Gas Sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **2022**, *373*, 132738, doi:10.1016/J.SNB.2022.132738.
100. Al-Aisae, N.; Alhabradi, M.; Yang, X.; Alruwaili, M.; Rasul, S.; Tahir, A.A. Fabrication of WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterostructure Photoanode by PVD for Photoelectrochemical Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2023**, *263*, 112561, doi:10.1016/J.SOLMAT.2023.112561.
101. Wang, Y.; Zhang, Y.; Lu, H.; Chen, Y.; Liu, Z.; Su, S.; Xue, Y.; Yao, J.; Zeng, H. Novel N-Doped ZrO<sub>2</sub> with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for Hydrogen Production and Degradation of Organic Dyes. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 6752–6758, doi:10.1039/C7RA12938F.
102. Sanchez Rayes, R.M.; Kumar, Y.; Cortes-Jácome, M.A.; Toledo Antonio, J.A.; Mathew, X.; Mathews, N.R. Effect of Eu Doping on the Physical, Photoluminescence, and Photocatalytic Characteristics of ZnO Thin Films Grown by Sol–Gel Method. *Phys. status solidi* **2017**, *214*, 1700229, doi:10.1002/PSSA.201700229.
103. Shao, C.; Guan, H.; Liu, Y.; Gong, J.; Yu, N.; Yang, X. A Novel Method for Making ZrO<sub>2</sub> Nanofibres via an Electrospinning Technique. *J. Cryst. Growth* **2004**, *267*, 380–384, doi:10.1016/J.JCRYSGRO.2004.03.065.
104. Wren, A.W.; Adams, B.M.; Pradhan, D.; Towler, M.R.; Mellott, N.P. Titanium–Vanadium Oxide Nanocomposite Thin Films: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *144*, 538–546, doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.01.035.
105. Bhardwaj, N.; Kundu, S.C. Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325–347, doi:10.1016/J.BIOTECHADV.2010.01.004.
106. Zeleny, J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Phys. Rev.* **1914**, *3*, 69, doi:10.1103/PhysRev.3.69.
107. US1975504A - Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads - Google Patents Available online: <https://patents.google.com/patent/US1975504A/en> (accessed on 1 May 2024).
108. Sahoo, B.; Panda, P.K.; Ramakrishna, S. Electrospinning of Functional Ceramic Nanofibers. *Open Ceram.* **2022**, *11*, 100291, doi:10.1016/J.OCERAM.2022.100291.
109. Matysiak, W.; Tański, T.; Zaborowska, M. Manufacturing Process, Characterization and Optical Investigation of Amorphous 1D Zinc Oxide Nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *442*, 382–389, doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.041.

110. Zaborowska, M.; Smok, W.; Tański, T. Electrospinning Synthesis and Characterization of Zirconia Nanofibers Annealed at Different Temperatures. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *615*, 156342, doi:10.1016/J.APSUSC.2023.156342.
111. Zaborowska, M.; Tański, T.; Matysiak, W.; Skóra, P. Investigation of the Influence of Eu, Yb, and Eu:Yb Codoping on ZnO Highly-Crystalline Nanofibers Prepared by Electrospinning Method. *Mater. Res. Bull.* **2023**, *168*, 112461, doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2023.112461.
112. Matysiak, W.; Zaborowska, M. Hybrid ZnO/ZnO-NPs Nanofibres Fabricated via Electrospinning. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2019**, *94*, doi:10.5604/01.3001.0013.5116.
113. Zaborowska, M.; Smok, W.; Tański, T. Electrospun Niobium Oxide 1D Nanostructures and Their Applications in Textile Industry Wastewater Treatment. *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* **2023**, *Vol. 71*, 144941, doi:10.24425/BPASTS.2023.144941.
114. Esfahani, H.; Jose, R.; Ramakrishna, S. Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications. *Mater. 2017, Vol. 10, Page 1238* **2017**, *10*, 1238, doi:10.3390/MA10111238.
115. Wang, L.; Gan, F.; Mo, J.; Zhao, J.; Yu, X.; Yu, H. Structural, Chemical and Biological Properties of SiO<sub>2</sub>-CaO-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Flexible Ceramic Nanofibers for Biomedical Applications. *Colloid Interface Sci. Commun.* **2024**, *58*, 100763, doi:10.1016/J.COLCOM.2023.100763.
116. Guo, G.; Fan, Y.; Zhang, J.F.; Hagan, J.L.; Xu, X. Novel Dental Composites Reinforced with Zirconia-Silica Ceramic Nanofibers. *Dent. Mater.* **2012**, *28*, 360–368, doi:10.1016/J.DENTAL.2011.11.006.
117. Tsai, S.W.; Huang, S.S.; Yu, W.X.; Hsu, Y.W.; Hsu, F.Y. Fabrication and Characteristics of Porous Hydroxyapatite-CaO Composite Nanofibers for Biomedical Applications. *Nanomater. 2018, Vol. 8, Page 570* **2018**, *8*, 570, doi:10.3390/NANO8080570.
118. Yang, J.; Han, W.; Ma, J.; Wang, C.; Shimanoe, K.; Zhang, S.; Sun, Y.; Cheng, P.; Wang, Y.; Zhang, H.; et al. Sn Doping Effect on NiO Hollow Nanofibers Based Gas Sensors about the Humidity Dependence for Triethylamine Detection. *Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *340*, 129971, doi:10.1016/J.SNB.2021.129971.
119. Hsu, K.C.; Fang, T.H.; Hsiao, Y.J.; Li, Z.J. Rapid Detection of Low Concentrations of H<sub>2</sub>S Using CuO-Doped ZnO Nanofibers. *J. Alloys Compd.* **2021**, *852*, 157014, doi:10.1016/J.JALLCOM.2020.157014.
120. Bai, J.; Zhou, D.; Zhu, X.; Wang, N.; Chen, R.; Wang, B. New SOFC Cathode: 3D Core-Shell-Structured La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-Δ</sub>@PrO<sub>2</sub>-Δ Nanofibers Prepared by Coaxial Electrospinning. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 11178–11190, doi:10.1021/ACSAEM.2C01782/SUPPL\_FILE/AE2C01782\_SI\_001.PDF.

121. Zhang, X.; Li, J.; Wang, L.; Guo, X.; Sun, H.; Zhang, H.; Hu, Q. Improved Electrochemical Performance of Bi Doped La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> Nanofiber Cathode for IT-SOFCs via Electrospinning. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 534–540, doi:10.1016/J.CERAMINT.2020.08.160.
122. Li, C.J.; Wang, J.N.; Li, X.Y.; Zhang, L.L. Functionalization of Electrospun Magnetically Separable TiO<sub>2</sub>-Coated SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Nanofibers: Strongly Effective Photocatalyst and Magnetic Separation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 2058–2063, doi:10.1007/S10853-010-5038-7/FIGURES/7.
123. Wang, B.; Thukral, A.; Xie, Z.; Liu, L.; Zhang, X.; Huang, W.; Yu, X.; Yu, C.; Marks, T.J.; Facchetti, A. Flexible and Stretchable Metal Oxide Nanofiber Networks for Multimodal and Monolithically Integrated Wearable Electronics. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–11, doi:10.1038/s41467-020-16268-8.
124. Xing, Y.; Cheng, J.; Li, H.; Lin, D.; Wang, Y.; Wu, H.; Pan, W. Electrospun Ceramic Nanofibers for Photocatalysis. *Nanomater.* **2021**, *Vol. 11*, Page 3221 **2021**, *11*, 3221, doi:10.3390/NANO11123221.
125. Choi, S.K.; Kim, S.; Lim, S.K.; Park, H. Photocatalytic Comparison of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers: Effects of Mesoporosity and Interparticle Charge Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16475–16480, doi:10.1021/JP104317X/SUPPL\_FILE/JP104317X\_SI\_001.PDF.
126. Liu, H.; Yang, J.; Liang, J.; Huang, Y.; Tang, C. ZnO Nanofiber and Nanoparticle Synthesized Through Electrospinning and Their Photocatalytic Activity Under Visible Light. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1287–1291, doi:10.1111/J.1551-2916.2008.02299.X.
127. Yang, X.; Shao, C.; Guan, H.; Li, X.; Gong, J. Preparation and Characterization of ZnO Nanofibers by Using Electrospun PVA/Zinc Acetate Composite Fiber as Precursor. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 176–178, doi:10.1016/J.INOCHE.2003.10.035.
128. Park, J.Y.; Kim, J.J.; Kim, S.S. Electrical Transport Properties of ZnO Nanofibers. *Microelectron. Eng.* **2013**, *101*, 8–11, doi:10.1016/J.MEE.2012.08.003.
129. Baranowska-Korczyc, A.; Fronc, K.; Pełka, J.B.; Sobczak, K.; Klinger, D.; Dłuzewski, P.; Elbaum, D. Structural Studies of Magnetic Fe Doped ZnO Nanofibers. *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, *93*, 21–24, doi:10.1016/J.RADPHYSICHEM.2013.02.038.
130. Yu, H.; Fan, H.; Wang, X.; Wang, J. Synthesis and Optical Properties of Co-Doped ZnO Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Optik (Stuttg).* **2014**, *125*, 2361–2364, doi:10.1016/J.IJLEO.2013.10.067.
131. Abideen, Z.U.; Katoch, A.; Kim, J.H.; Kwon, Y.J.; Kim, H.W.; Kim, S.S. Excellent Gas Detection of ZnO Nanofibers by Loading with Reduced Graphene Oxide Nanosheets. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *221*, 1499–1507, doi:10.1016/J.SNB.2015.07.120.
132. Mao, Y.; Ma, S.; Li, X.; Wang, C.; Li, F.; Yang, X.; Zhu, J.; Ma, L. Effect of Mn Doping



- on the Microstructures and Sensing Properties of ZnO Nanofibers. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 298, 109–115, doi:10.1016/J.APSUSC.2014.01.133.
133. Zhao, M.; Wang, X.; Cheng, J.; Zhang, L.; Jia, J.; Li, X. Synthesis and Ethanol Sensing Properties of Al-Doped ZnO Nanofibers. *Curr. Appl. Phys.* **2013**, 13, 403–407, doi:10.1016/J.CAP.2012.08.019.
134. Wan, G.X.; Ma, S.Y.; Li, X.B.; Li, F.M.; Bian, H.Q.; Zhang, L.P.; Li, W.Q. Synthesis and Acetone Sensing Properties of Ce-Doped ZnO Nanofibers. *Mater. Lett.* **2014**, 114, 103–106, doi:10.1016/J.MATLET.2013.09.094.
135. Kumar Das, A.; Kar, M.; Srinivasan, A. Room Temperature Ferromagnetism in Undoped ZnO Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Phys. B Condens. Matter* **2014**, 448, 112–114, doi:10.1016/J.PHYSB.2014.03.045.
136. Park, J.A.; Moon, J.; Lee, S.J.; Lim, S.C.; Zyung, T. Fabrication and Characterization of ZnO Nanofibers by Electrospinning. *Curr. Appl. Phys.* **2009**, 9, S210–S212, doi:10.1016/J.CAP.2009.01.044.
137. An, S.; Joshi, B.N.; Lee, M.W.; Kim, N.Y.; Yoon, S.S. Electrospun Graphene-ZnO Nanofiber Mats for Photocatalysis Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 294, 24–28, doi:10.1016/J.APSUSC.2013.12.159.
138. Thangavel, K.; Balamurugan, A.; Venkatachalam, T.; Ranjith Kumar, E. Structural, Morphological and Optical Properties of ZnO Nano-Fibers. *Superlattices Microstruct.* **2016**, 90, 45–52, doi:10.1016/J.SPMI.2015.12.004.
139. Katoch, A.; Sun, G.J.; Choi, S.W.; Byun, J.H.; Kim, S.S. Competitive Influence of Grain Size and Crystallinity on Gas Sensing Performances of ZnO Nanofibers. *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, 185, 411–416, doi:10.1016/J.SNB.2013.05.030.
140. Tanveer, M.; Habib, A.; Khan, M.B. Improved Efficiency of Organic/Inorganic Photovoltaic Devices by Electrospun ZnO Nanofibers. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, 177, 1144–1148, doi:10.1016/J.MSEB.2012.05.025.
141. Li, W.; Ma, S.; Yang, G.; Mao, Y.; Luo, J.; Cheng, L.; Gengzang, D.; Xu, X.; Yan, S. Preparation, Characterization and Gas Sensing Properties of Pure and Ce Doped ZnO Hollow Nanofibers. *Mater. Lett.* **2015**, 138, 188–191, doi:10.1016/J.MATLET.2014.09.130.
142. Di Mauro, A.; Zimbone, M.; Fragalà, M.E.; Impellizzeri, G. Synthesis of ZnO Nanofibers by the Electrospinning Process. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, 42, 98–101, doi:10.1016/J.MSSP.2015.08.003.
143. Samanta, P.; Bagchi, S.; Mishra, S. Synthesis and Sensing Characterization of ZnO Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Mater. Today Proc.* **2015**, 2, 4499–4502, doi:10.1016/J.MATPR.2015.10.061.
144. Imran, M.; Haider, S.; Ahmad, K.; Mahmood, A.; Al-masry, W.A. Fabrication and

- Characterization of Zinc Oxide Nanofibers for Renewable Energy Applications. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S1067–S1072, doi:10.1016/J.ARABJC.2013.01.013.
145. Lee, D.; Cho, K.; Choi, J.; Kim, S. Effect of Mesoscale Grains on Thermoelectric Characteristics of Aligned ZnO/PVP Composite Nanofibers. *Mater. Lett.* **2015**, *142*, 250–252, doi:10.1016/J.MATLET.2014.12.029.
146. Senthil, T.; Anandhan, S. Structure–Property Relationship of Sol–Gel Electrospun ZnO Nanofibers Developed for Ammonia Gas Sensing. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *432*, 285–296, doi:10.1016/J.JCIS.2014.06.029.
147. Ghafari, E.; Feng, Y.; Liu, Y.; Ferguson, I.; Lu, N. Investigating Process-Structure Relations of ZnO Nanofiber via Electrospinning Method. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *116*, 40–45, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2017.02.026.
148. Zeng, W.; Yang, X.; Shang, M.; Xu, X.; Yang, W.; Hou, H. Fabrication of Mg-Doped ZnO Nanofibers with High Purities and Tailored Band Gaps. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 10021–10029, doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.03.105.
149. Yan, S.H.; Ma, S.Y.; Li, W.Q.; Xu, X.L.; Cheng, L.; Song, H.S.; Liang, X.Y. Synthesis of SnO<sub>2</sub>–ZnO Heterostructured Nanofibers for Enhanced Ethanol Gas-Sensing Performance. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *221*, 88–95, doi:10.1016/J.SNB.2015.06.104.
150. Luo, L.; Xu, W.; Xia, Z.; Fei, Y.; Zhu, J.; Chen, C.; Lu, Y.; Wei, Q.; Qiao, H.; Zhang, X. Electrospun ZnO–SnO<sub>2</sub> Composite Nanofibers with Enhanced Electrochemical Performance as Lithium-Ion Anodes. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 10826–10832, doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.03.211.
151. Zhao, Y.; Li, X.; Dong, L.; Yan, B.; Shan, H.; Li, D.; Sun, X. Electrospun SnO<sub>2</sub>–ZnO Nanofibers with Improved Electrochemical Performance as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 14338–14344, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2015.06.054.
152. Yan, S.H.; Ma, S.Y.; Xu, X.L.; Li, W.Q.; Luo, J.; Jin, W.X.; Wang, T.T.; Jiang, X.H.; Lu, Y.; Song, H.S. Preparation of SnO<sub>2</sub>–ZnO Hetero-Nanofibers and Their Application in Acetone Sensing Performance. *Mater. Lett.* **2015**, *159*, 447–450, doi:10.1016/J.MATLET.2015.07.051.
153. Liu, L.; Li, S.; Zhuang, J.; Wang, L.; Zhang, J.; Li, H.; Liu, Z.; Han, Y.; Jiang, X.; Zhang, P. Improved Selective Acetone Sensing Properties of Co-Doped ZnO Nanofibers by Electrospinning. *Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *155*, 782–788, doi:10.1016/J.SNB.2011.01.047.
154. Mali, S.S.; Kim, H.; Jang, W.Y.; Park, H.S.; Patil, P.S.; Hong, C.K. Novel Synthesis and Characterization of Mesoporous ZnO Nanofibers by Electrospinning Technique. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1207–1213, doi:10.1021/SC400153J/ASSET/IMAGES/MEDIUM/SC-2013-00153J\_0007.GIF.

155. Cao, Y.; Zou, X.; Wang, X.; Qian, J.; Bai, N.; Li, G.D. Effective Detection of Trace Amount of Explosive Nitro-Compounds by ZnO Nanofibers with Hollow Structure. *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, *232*, 564–570, doi:10.1016/J.SNB.2016.04.012.
156. Park, M.; Han, S.M. Enhancement in Conductivity through Ga, Al Dual Doping of ZnO Nanofibers. *Thin Solid Films* **2015**, *590*, 307–310, doi:10.1016/J.TSF.2015.02.069.
157. Liu, Y.; Zhang, H.; An, X.; Gao, C.; Zhang, Z.; Zhou, J.; Zhou, M.; Xie, E. Effect of Al Doping on the Visible Photoluminescence of ZnO Nanofibers. *J. Alloys Compd.* **2010**, *506*, 772–776, doi:10.1016/J.JALLCOM.2010.07.067.
158. Sun, Y.; Zhao, Z.; Li, P.; Li, G.; Chen, Y.; Zhang, W.; Hu, J. Er-Doped ZnO Nanofibers for High Sensibility Detection of Ethanol. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 73–80, doi:10.1016/J.APSUSC.2015.08.057.
159. Pascariu, P.; Cojocaru, C.; Ciornea, V.; Romanitan, C.; Serban, A.B. Visible Light-Responsive Ce-Doped ZnO Ceramic Nanostructures as Effective Photocatalysts for Removal of Persistent Organic Pollutants from Contaminated Waters. *Mater. Today Sustain.* **2024**, *26*, 100719, doi:10.1016/J.MTSUST.2024.100719.
160. Cojocaru, C.; Pascariu, P.; Romanitan, C.; Silion, M.; Samoila, P.; Bianca Serban, A. Intensification of Organic Pollutant Degradation under Visible Light Irradiation Using ZnO Nanostructured Photocatalysts Doped with Praseodymium. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, *661*, 160042, doi:10.1016/J.APSUSC.2024.160042.
161. Pascariu, P.; Homocianu, M.; Cojocaru, C.; Samoila, P.; Airinei, A.; Sucheana, M. Preparation of La Doped ZnO Ceramic Nanostructures by Electrospinning–Calcination Method: Effect of La<sup>3+</sup> Doping on Optical and Photocatalytic Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *476*, 16–27, doi:10.1016/J.APSUSC.2019.01.077.
162. Pascariu, P.; Cojocaru, C.; Olaru, N.; Samoila, P.; Airinei, A.; Ignat, M.; Sacarescu, L.; Timpu, D. Novel Rare Earth (RE-La, Er, Sm) Metal Doped ZnO Photocatalysts for Degradation of Congo-Red Dye: Synthesis, Characterization and Kinetic Studies. *J. Environ. Manage.* **2019**, *239*, 225–234, doi:10.1016/J.JENVMAN.2019.03.060.
163. Pascariu, P.; Cojocaru, C.; Samoila, P.; Romanitan, C. Nd-Doped ZnO Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Performance for Environmental Protection. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 6436, doi:10.3390/IJMS24076436/S1.
164. Zhang, Q.; Ma, Q.; Guo, J.; Li, H.; Wang, Y.; Wang, X. Surface Oxygen Vacancies Modified Ridge-like CeO<sub>2</sub>/ZnO Nanobelts for Enhancing Photocatalytic Activity. *Chem. Phys. Lett.* **2022**, *791*, 139376, doi:10.1016/J.CPLETT.2022.139376.
165. Jian, S.; Tian, Z.; Hu, J.; Zhang, K.; Zhang, L.; Duan, G.; Yang, W.; Jiang, S. Enhanced Visible Light Photocatalytic Efficiency of La-Doped ZnO Nanofibers via Electrospinning–Calcination Technology. *Adv. Powder Mater.* **2022**, *1*, 100004, doi:10.1016/J.APMATE.2021.09.004.

166. Luo, Y.; Wang, K.; Qian, Q.; Zheng, W.; Xue, H.; Huang, B.; Xiao, L.; Chen, Q. Fabrication and Photocatalytic Properties of Gd-Doped ZnO Nanoparticle-Assembled Nanorods. *Mater. Lett.* **2015**, *149*, 70–73, doi:10.1016/J.MATLET.2015.02.126.
167. The State of the World Water Crisis in 2024 - Environment Co Available online: [https://environment.co/world-water-crisis-2024/#google\\_vignette](https://environment.co/world-water-crisis-2024/#google_vignette) (accessed on 29 August 2024).
168. Tański, T.; Zaborowska, M.; Jarka, P.; Woźniak, A. Hydrophilic ZnO Thin Films Doped with Ytterbium and Europium Oxide. *Sci. Reports 2022 121* **2022**, *12*, 1–14, doi:10.1038/s41598-022-14899-z.
169. Pascariu, P.; Cojocaru, C.; Olaru, N.; Samoila, P.; Airinei, A.; Ignat, M.; Sacarescu, L.; Timpu, D. Novel Rare Earth (RE-La, Er, Sm) Metal Doped ZnO Photocatalysts for Degradation of Congo-Red Dye: Synthesis, Characterization and Kinetic Studies. *J. Environ. Manage.* **2019**, *239*, 225–234, doi:10.1016/J.JENVMAN.2019.03.060.
170. Jian, S.; Tian, Z.; Hu, J.; Zhang, K.; Zhang, L.; Duan, G.; Yang, W.; Jiang, S. Enhanced Visible Light Photocatalytic Efficiency of La-Doped ZnO Nanofibers via Electrospinning-Calcination Technology. *Adv. Powder Mater.* **2022**, *1*, 100004, doi:10.1016/J.APMATE.2021.09.004.
171. Matysiak, W.; Tański, T.; Zaborowska, M. Electrospinning Process and Characterization of PVP/Hematite Nanofibers. In Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2018; Vol. 461.
172. Matysiak, W.; Tański, T.; Zaborowska, M. *Analysis of the Optical Properties of PVP/ZNO Composite Nanofibers*; 2017; Vol. 33; ISBN 9789811016011.
173. Matysiak, W.; Tański, T.; Zaborowska, M. Manufacturing Process and Characterization of Electrospun PVP/ZnO NPs Nanofibers. *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* **2019**, *67*, doi:10.24425/bpas.2019.128601.
174. Tański, T.; Matysiak, W.; Smok, W.; Marta, Z. Study of the Optical Properties of Electrospun PAN/GO Nanocomposites. *Solid State Phenom.* **2021**, *326*, 17–31, doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/SSP.326.17.
175. Salles, T.H.C.; Lombello, C.B.; D'Ávila, M.A. Electrospinning of Gelatin/Poly (Vinyl Pyrrolidone) Blends from Water/Acetic Acid Solutions. *Mater. Res.* **2015**, *18*, 509–518, doi:10.1590/1516-1439.310114.
176. Balboul, B.A.A. Physicochemical Characterization of the Decomposition Course of Hydrated Ytterbium Nitrate: Thermoanalytical Studies. *Thermochim. Acta* **2004**, *419*, 173–179, doi:10.1016/J.TCA.2003.12.029.
177. Melnikov, P.; Arkhangelsky, I. V.; Nascimento, V.A.; de Oliveira, L.C.S.; Silva, A.F.; Zaroni, L.Z. Thermal Properties of Europium Nitrate Hexahydrate  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 1353–1358, doi:10.1007/S10973-016-6047-

- 9/TABLES/1.
178. Wisetrinthong, C.; Pinitsoontorn, S.; Kidkhunthod, P.; Wongsaprom, K. Thermal Decomposition Synthesis and Magnetic Properties of Crystalline Zinc Oxide Powders. *J. Phys. Conf. Ser.* **2018**, *1144*, 012078, doi:10.1088/1742-6596/1144/1/012078.
  179. Ngadiman, N.H.A.; Noordin, M.Y.; Idris, A.; Kurniawan, D. Effect of Electrospinning Parameters Setting towards Fiber Diameter. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *845*, 985–988, doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.845.985.
  180. Fridrikh, S. V.; Yu, J.H.; Brenner, M.P.; Rutledge, G.C. Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 4, doi:10.1103/PHYSREVLETT.90.144502/FIGURES/4/MEDIUM.
  181. Pangul, C.N.; Anwane, S.W.; Kondawar, S.B. Enhanced Photoluminescence Properties of Electrospun Dy<sup>3+</sup>-Doped ZnO Nanofibres for White Lighting Devices. *Luminescence* **2018**, *33*, 1087–1093, doi:10.1002/BIO.3513.
  182. Matysiak, W.; Tański, T.; Smok, W.; Polishchuk, O. Synthesis of Hybrid Amorphous/Crystalline SnO<sub>2</sub> 1D Nanostructures: Investigation of Morphology, Structure and Optical Properties. *Sci. Reports 2020 101* **2020**, *10*, 1–10, doi:10.1038/s41598-020-71383-2.
  183. Tański, T.; Smok, W.; Matysiak, W. Characterization of Morphology and Optical Properties of SnO<sub>2</sub> Nanowires Prepared by Electrospinning. *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* **2021**, *69*, doi:10.24425/BPASTS.2021.137507.
  184. Smok, W.; Zaborowska, M.; Tański, T.; Radoń, A. Novel In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Heterojunction 1D Nanostructure Photocatalyst for MB Degradation. *Opt. Mater. (Amst)*. **2023**, *139*, 113757, doi:10.1016/J.OPTMAT.2023.113757.
  185. Matysiak, W.; Tański, T.; Smok, W. Study of Optical and Dielectric Constants of Hybrid SnO<sub>2</sub> Electrospun Nanostructures. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2020**, *126*, 1–10, doi:10.1007/S00339-020-3283-4/TABLES/1.
  186. Huang, Z.M.; Zhang, Y.Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223–2253, doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
  187. Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151–1170, doi:10.1002/ADMA.200400719.
  188. Robindro Singh, L. Photoluminescence Studies of ZnO, ZnO:Eu and ZnO:Eu Nanoparticles Covered with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Matrix. *Mater. Sci. Appl.* **2015**, *6*, 269–278, doi:10.4236/msa.2015.64032.
  189. Kaszewski, J.; Kielbik, P.; Wolska, E.; Witkowski, B.; Wachnicki, Ł.; Gajewski, Z.; Godlewski, M.; Godlewski, M.M. Tuning the Luminescence of ZnO:Eu Nanoparticles for Applications in Biology and Medicine. *Opt. Mater. (Amst)*. **2018**, *80*, 77–86,

- doi:10.1016/J.OPTMAT.2018.04.028.
190. Zhang, Z.; Yates, J.T. Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5520–5551, doi:10.1021/CR3000626/ASSET/CR3000626.FP.PNG\_V03.
  191. Chen, X.; Mao, S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959, doi:10.1021/CR0500535/ASSET/CR0500535.FP.PNG\_V03.
  192. Pathak, D.; Sharma, A.; Sharma, D.P.; Kumar, V. A Review on Electrospun Nanofibers for Photocatalysis: Upcoming Technology for Energy and Environmental Remediation Applications. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2023**, *18*, 100471, doi:10.1016/J.APSADV.2023.100471.
  193. Rahma, A.; Munir, M.M.; Khairurrijal; Prasetyo, A.; Suendo, V.; Rachmawati, H. Intermolecular Interactions and the Release Pattern of Electrospun Curcumin-Polyvinyl(Pyrrolidone) Fiber. *Biol. Pharm. Bull.* **2016**, *39*, 163–173, doi:10.1248/BPB.B15-00391.
  194. Dhara, S.; Raychaudhuri, A.K. Enhancement in Red Emission at Room Temperature from Europium Doped ZnO Nanowires by 1,10 Phenanthroline-Europium Interface Induced Resonant Excitations. *AIP Adv.* **2017**, *7*, 025306, doi:10.1063/1.4976821.
  195. Khadiran, N.F.; Hussein, M.Z.; Ahmad, R.; Khadiran, T.; Zainal, Z.; Kadir, W.R.W.A.; Hashim, S.S. Preparation and Properties of Zinc Layered Hydroxide with Nitrate and Phosphate as the Counter Anion, a Novel Control Release Fertilizer Formulation. *J. Porous Mater.* **2021**, *28*, 1797–1811, doi:10.1007/S10934-021-01122-Z/FIGURES/10.
  196. Calleja, J.M.; Cardona, M. Resonant Raman Scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 3753, doi:10.1103/PhysRevB.16.3753.
  197. Xue, X.; Wang, T.; Jiang, X.; Jiang, J.; Pan, C.; Wu, Y. Interaction of Hydrogen with Defects in ZnO Nanoparticles – Studied by Positron Annihilation, Raman and Photoluminescence Spectroscopy. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1207–1216, doi:10.1039/C3CE42202J.
  198. Schubert, M. Wurtzite-Structure Materials (Group-III Nitrides, ZnO). **2005**, 109–145, doi:10.1007/978-3-540-44701-6\_7.
  199. Zhuo, R.F.; Feng, H.T.; Liang, Q.; Liu, J.Z.; Chen, J.T.; Yan, D.; Feng, J.J.; Li, H.J.; Cheng, S.; Geng, B.S.; et al. Morphology-Controlled Synthesis, Growth Mechanism, Optical and Microwave Absorption Properties of ZnO Nanocombs. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 185405, doi:10.1088/0022-3727/41/18/185405.
  200. Chen, S.J.; Liu, Y.C.; Lu, Y.M.; Zhang, J.Y.; Shen, D.Z.; Fan, X.W. Photoluminescence and Raman Behaviors of ZnO Nanostructures with Different Morphologies. *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 55–58, doi:10.1016/J.JCRYSGRO.2005.10.137.

201. Cui, J.; Hope, G.A. Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *J. Spectrosc.* **2015**, *2015*, doi:10.1155/2015/940172.
202. Balakrishna, A.; Pathak, T.K.; Coetsee-Hugo, E.; Kumar, V.; Kroon, R.E.; Ntwaeaborwa, O.M.; Swart, H.C. Synthesis, Structure and Optical Studies of ZnO:Eu<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> Thin Films: Enhanced up-Conversion Emission. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *540*, 123–135, doi:10.1016/J.COLSURFA.2017.12.066.
203. Mcca, E.; Wightman, J.P. Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method. *Surf. INTERFACE Anal. Surf. Interface Anal* **1998**, *26*, 549–564, doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8.
204. Xia, Z.; Wang, X.; Wang, Y.; Liao, L.; Jing, X. Synthesis, Structure, and Thermally Stable Luminescence of Eu<sup>2+</sup>-Doped Ba<sub>2</sub>Ln(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (Ln = Y, Gd and Lu) Host Compounds. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10134–10142, doi:10.1021/IC200988W/SUPPL\_FILE/IC200988W\_SI\_001.PDF.
205. Biesinger, M.C.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898, doi:10.1016/J.APSUSC.2010.07.086.
206. Baltrus, J.P.; Keller, M.J. Rare Earth Oxides Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Analyzed by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **2019**, *26*, 014001, doi:10.1116/1.5085768.
207. Ytterbium (Yb), Z=70 – The International XPS Database 1 Available online: <https://xpsdatabase.com/ytterbium-yb-z70/> (accessed on 21 November 2022).
208. Winiarski, J.; Tylus, W.; Winiarska, K.; Szczygieł, I.; Szczygieł, B. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions. *J. Spectrosc.* **2018**, *2018*, doi:10.1155/2018/2079278.
209. Hilal Elhousseini, M.; Isik, T.; Kap, Ö.; Verpoort, F.; Horzum, N. Dual Remediation of Waste Waters from Methylene Blue and Chromium (VI) Using Thermally Induced ZnO Nanofibers. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *514*, 145939, doi:10.1016/J.APSUSC.2020.145939.
210. Migliorini, F.L.; Sanfelice, R.C.; Mercante, L.A.; Andre, R.S.; Mattoso, L.H.C.; Correa, D.S. Urea Impedimetric Biosensing Using Electrospun Nanofibers Modified with Zinc Oxide Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *443*, 18–23, doi:10.1016/J.APSUSC.2018.02.168.
211. Claros, M.; Setka, M.; Jimenez, Y.P.; Vallejos, S. Aacvd Synthesis and Characterization of Iron and Copper Oxides Modified Zno Structured Films. *Nanomaterials* **2020**, *10*, doi:10.3390/NANO10030471.
212. Heng, C.L.; Zhao, C.N.; Zhang, L.; Xiang, W.; Su, W.Y.; Yin, H.X.; Gao, Y.K.; Yin, P.G.; Finstad, T.G. Effects of Yb Doping on the Structure and near Band-Edge Emission of ZnO Thin Films on Si after High Temperature Annealing. *J. Lumin.* **2020**, *222*,

- doi:10.1016/J.JLUMIN.2020.117153.
213. Europium (Eu), Z=63, & Europium Compounds Available online: <https://xps-database.com/europium-eu-z63-europium-compounds/> (accessed on 21 November 2022).
214. Sowik, J.; Miodyńska, M.; Bajorowicz, B.; Mikolajczyk, A.; Lisowski, W.; Klimeczuk, T.; Kaczor, D.; Zaleska Medynska, A.; Malankowska, A. Optical and Photocatalytic Properties of Rare Earth Metal-Modified ZnO Quantum Dots. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *464*, 651–663, doi:10.1016/J.APSUSC.2018.09.104.
215. Mercier, F.; Alliot, C.; Bion, L.; Thromat, N.; Toulhoat, P. XPS Study of Eu(III) Coordination Compounds: Core Levels Binding Energies in Solid Mixed-Oxo-Compounds  $\text{EuM}_x\text{O}_y$ . *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2006**, *150*, 21–26, doi:10.1016/J.ELSPEC.2005.08.003.
216. Lupan, O.; Pauporté, T.; Viana, B.; Aschehoug, P.; Ahmadi, M.; Cuenya, B.R.; Rudzevich, Y.; Lin, Y.; Chow, L. Eu-Doped ZnO Nanowire Arrays Grown by Electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *282*, 782–788, doi:10.1016/J.APSUSC.2013.06.053.
217. Joshi, A.G.; Sahai, S.; Gandhi, N.; Radha Krishna, Y.G.; Haranath, D. Valence Band and Core-Level Analysis of Highly Luminescent ZnO Nanocrystals for Designing Ultrafast Optical Sensors. *Appl. Phys. Lett* **2010**, *96*, 123102, doi:10.1063/1.3354025.
218. Jiang, T.; Wang, Y.; Meng, D.; Wang, D. One-Step Hydrothermal Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of Pine-Needle-like Zn-Doped CuO Nanostructures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, *27*, 12884–12890, doi:10.1007/S10854-016-5424-2/FIGURES/6.
219. Achehboune, M.; Khenfouch, M.; Boukhoubza, I.; Leontie, L.; Doroftei, C.; Carlescu, A.; Bulai, G.; Mothudi, B.; Zorkani, I.; Jorio, A. Microstructural, FTIR and Raman Spectroscopic Study of Rare Earth Doped ZnO Nanostructures. *Mater. Today Proc.* **2022**, *53*, 319–323, doi:10.1016/J.MATPR.2021.04.144.
220. Heiba, Z.K.; Akin, Y.; Sigmund, W.; Hascicek, Y.S. X-Ray Structure and Microstructure Determination of the Mixed Sesquioxides  $(\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_3$  Prepared by a Sol–Gel Process. *urn:issn:0021-8898* **2003**, *36*, 1411–1416, doi:10.1107/S0021889803019319.
221. Nath, D.; Singh, F.; Das, R. X-Ray Diffraction Analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-Strain Plot Methods of CdSe Nanoparticles- a Comparative Study. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *239*, 122021, doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122021.
222. Ida, T.; Shimazaki, S.; Hibino, H.; Toraya, H. Diffraction Peak Profiles from Spherical Crystallites with Lognormal Size Distribution. *urn:issn:0021-8898* **2003**, *36*, 1107–1115, doi:10.1107/S0021889803011580.
223. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the



- Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069, doi:10.1515/PAC-2014-1117/PDF.
224. Kampara, R.K.; Deenadhayalan, B.; Beri Gopalakrishnan, J. Tunneling Electron Transport in ZnO Nanograins Prepared by Electrospinning Method: An Ethyl Acetate Vapour Sensor by Chemiresistive Method. *J. Porous Mater.* **2022**, *29*, 729–743, doi:10.1007/S10934-022-01203-7/FIGURES/17.
225. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and ... - S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, Matthias Thommes - Google Książki Available online:  
[https://books.google.pl/books?hl=pl&lr=&id=IwvSBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA7&dq=S.+Lowell,+J.+Shields,+M.+A.+Thomas,+M.+Thommes,+Characterization+of+Porous+Solids+and+Powders:+Surface+Area.+Porosity+and+Density+,+Springer,+2004.&ots=2qaGf4X8UN&sig=CIWyqv5q9lo\\_oB7wmIN9\\_R0OcgM&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.pl/books?hl=pl&lr=&id=IwvSBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA7&dq=S.+Lowell,+J.+Shields,+M.+A.+Thomas,+M.+Thommes,+Characterization+of+Porous+Solids+and+Powders:+Surface+Area.+Porosity+and+Density+,+Springer,+2004.&ots=2qaGf4X8UN&sig=CIWyqv5q9lo_oB7wmIN9_R0OcgM&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed on 24 August 2024).
226. Thommes, M.; Cychosz, K.A. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges. *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250, doi:10.1007/S10450-014-9606-Z/FIGURES/11.
227. Landers, J.; Gor, G.Y.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32, doi:10.1016/J.COLSURFA.2013.01.007.
228. López-Mena, E.R.; Ceballos-Sanchez, O.; Hooper, T.J.N.; Sanchez-Ante, G.; Rodríguez-Muñoz, M.; Renteria-Salcedo, J.A.; Elías-Zuñiga, A.; Sanchez-Martinez, A. The Effect of Yb Doping on ZnO Thin Films Obtained via a Low-Temperature Spin Coating Method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32*, 347–359, doi:10.1007/S10854-020-04785-7/FIGURES/10.
229. Arzumanyan, G.M.; Kuznetsov, E.A.; Zhilin, A.A.; Dymshits, O.S.; Shemchuk, D. V.; Alekseeva, I.P.; Mudryi, A. V.; Zhivulko, V.D.; Borodavchenko, O.M. Photoluminescence of Transparent Glass-Ceramics Based on ZnO Nanocrystals and Co-Doped with Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> Ions. *Opt. Mater. (Amst).* **2016**, *62*, 666–672, doi:10.1016/J.OPTMAT.2016.10.054.
230. Davis, K.; Yarbrough, R.; Froeschle, M.; White, J.; Rathnayake, H. Band Gap Engineered Zinc Oxide Nanostructures via a Sol–Gel Synthesis of Solvent Driven Shape-Controlled Crystal Growth. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 14638–14648, doi:10.1039/C9RA02091H.
231. Enculescu, M.; Costas, A.; Evangelidis, A.; Enculescu, I. Fabrication of ZnO and TiO<sub>2</sub> Nanotubes via Flexible Electro-Spun Nanofibers for Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* **2021**, *11*, doi:10.3390/NANO11051305/S1.
232. Kamarulzaman, N.; Kasim, M.F.; Rusdi, R. Band Gap Narrowing and Widening of ZnO

- Nanostructures and Doped Materials. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 1–12, doi:10.1186/S11671-015-1034-9/TABLES/4.
233. Naik, E.I.; Naik, H.S.B.; Viswanath, R.; Gowda, I.K.S.; Prabhakara, M.C. Bright Red Luminescence Emission of Macroporous Honeycomb-like Eu<sup>3+</sup> Ion-Doped ZnO Nanoparticles Developed by Gel-Combustion Technique. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 1–13, doi:10.1007/S42452-020-2639-X/FIGURES/12.
234. Marin, R.; Oussta, F.; Katea, S.N.; Prabhudev, S.; Botton, G.A.; Westin, G.; Hemmer, E. Europium-Doped ZnO Nanosponges – Controlling Optical Properties and Photocatalytic Activity. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 3909–3919, doi:10.1039/C9TC00215D.
235. Novotný, M.; Vondráček, M.; Marešová, E.; Fitl, P.; Bulíř, J.; Pokorný, P.; Havlová; Abdellaoui, N.; Pereira, A.; Hubík, P.; et al. Optical and Structural Properties of ZnO:Eu Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *476*, 271–275, doi:10.1016/J.APSUSC.2019.01.038.
236. Malyutina-Bronskaya, V.; Saad, A.M.; Zalesski, V.; Leonova, T.; Mudryi, A.; Fedorov, V. Morphological, Structural and Room Temperature Optical Properties of ZnO:Eu Layers Deposited by RF-Sputtering. *Opt. Mater. (Amst.)* **2019**, *88*, 718–722, doi:10.1016/J.OPTMAT.2018.12.046.
237. Xin, M. Optical Properties of Nanostructured ZnO:Eu Film by Sol–Gel Method. <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1573344> **2019**, *35*, 947–953, doi:10.1080/02670844.2019.1573344.
238. Otieno, F.; Airo, M.; Erasmus, R.M.; Quandt, A.; Billing, D.G.; Wamwangi, D. Annealing Effect on the Structural and Optical Behavior of ZnO:Eu<sup>3+</sup> Thin Film Grown Using RF Magnetron Sputtering Technique and Application to Dye Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, doi:10.1038/S41598-020-65231-6.
239. Balestrieri, M.; Ferblantier, G.; Colis, S.; Schmerber, G.; Ulhaq-Bouillet, C.; Muller, D.; Slaoui, A.; Dinia, A. Structural and Optical Properties of Yb-Doped ZnO Films Deposited by Magnetron Reactive Sputtering for Photon Conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *117*, 363–371, doi:10.1016/J.SOLMAT.2013.06.032.
240. Fuentes, S.; Espinoza, D.; León, J. Synthesis, Characterization and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Doped with Er and Yb. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2021**, *21*, 5714–5722, doi:10.1166/JNN.2021.19489.
241. Sunkara, S.; Kumar Sunkara, M.; Garcia, A.; Ikhiyoa, I.L.; Akpu, N.I.; Nkele, A.C. Influence of Ytterbium (Yb) Dopant on the Optical Properties of Electrochemically Deposited Zinc Oxide (ZnO) Films. *Mater. Res. Express* **2021**, *8*, 016403, doi:10.1088/2053-1591/ABD5D6.
242. Soumahoro, I.; Schmerber, G.; Douayar, A.; Colis, S.; Abd-Lefdil, M.; Hassanain, N.; Berrada, A.; Muller, D.; Slaoui, A.; Rinnert, H.; et al. Structural, Optical, and Electrical

- Properties of Yb-Doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, doi:10.1063/1.3544307/925254.
243. Zamiri, R.; Lemos, A.F.; Reblo, A.; Ahangar, H.A.; Ferreira, J.M.F. Effects of Rare-Earth (Er, La and Yb) Doping on Morphology and Structure Properties of ZnO Nanostructures Prepared by Wet Chemical Method. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 523–529, doi:10.1016/J.CERAMINT.2013.06.034.
244. Kim, H.T.; Lee, S.Y.; Slaoui, A.; Dinia, A.; Jeon, H.J.; Park, C. Properties of Yb-Added ZnO (Yb:ZnO) Films as an Energy-Conversion Layer on Polycrystalline Silicon Solar Cells. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *265*, 124513, doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124513.
245. Rahmati, R.; Nayebi, B.; Ayati, B. Investigating the Effect of Hydrogen Peroxide as an Electron Acceptor in Increasing the Capability of Slurry Photocatalytic Process in Dye Removal. *Water Sci. Technol.* **2021**, *83*, 2414–2423, doi:10.2166/WST.2021.136.
246. Baylan, E.; Altintas Yildirim, O. Highly Efficient Photocatalytic Activity of Stable Manganese-Doped Zinc Oxide (Mn:ZnO) Nanofibers via Electrospinning Method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *103*, 104621, doi:10.1016/J.MSSP.2019.104621.
247. Ahmad, I.; Shukrullah, S.; Ahmad, M.; Ahmed, E.; Naz, M.Y.; Akhtar, M.S.; Khalid, N.R.; Hussain, A.; Hussain, I. Effect of Al Doping on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles Decorated on CNTs and Graphene: Solvothermal Synthesis and Study of Experimental Parameters. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2021**, *123*, 105584, doi:10.1016/J.MSSP.2020.105584.
248. Li, S.; Dong, Y.; Guo, M. Photocatalytic Activity of Different Morphologies TiO<sub>2</sub> Nanofibers. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8015–8018, doi:10.1016/J.APSUSC.2012.04.160.
249. Petrovičová, B.; Dahrouch, Z.; Triolo, C.; Pantò, F.; Malara, A.; Patanè, S.; Allegrini, M.; Santangelo, S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye by Electrospun Binary and Ternary Zinc and Titanium Oxide Nanofibers. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 9720, doi:10.3390/APP11209720/S1.
250. Zhang, X. bing; Hu, Y. ping; Yang, W.; Feng, M. bao Ag-Loaded and Pd-Loaded ZnO Nanofiber Membranes: Preparation via Electrospinning and Application in Photocatalytic Antibacterial and Dye Degradation. *Appl. Nanosci.* **2023**, *13*, 1495–1506, doi:10.1007/S13204-021-02056-3/FIGURES/7.
251. Lin, D.; Wu, H.; Zhang, R.; Pan, W. Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag-ZnO Heterostructured Nanofibers. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3479–3484, doi:10.1021/CM900225P/SUPPL\_FILE/CM900225P\_SI\_001.PDF.
252. Maruthamani, D.; Divakar, D.; Kumaravel, M. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Reduced Graphene Oxide in Mineralization of Rhodamine B Dye. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *30*, 33–43, doi:10.1016/J.JIEC.2015.04.026.

253. Zhao, D.; Sheng, G.; Chen, C.; Wang, X. Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Irradiation on Graphene@TiO<sub>2</sub> Dyade Structure. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 303–308, doi:10.1016/J.APCATB.2011.10.012.
254. Wang, W.S.; Wang, D.H.; Qu, W.G.; Lu, L.Q.; Xu, A.W. Large Ultrathin Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets on Graphene for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19893–19901, doi:10.1021/JP306498B/SUPPL\_FILE/JP306498B\_SI\_001.PDF.
255. Girish Kumar, S.; Kavitha, R. Lanthanide Ions Doped ZnO Based Photocatalysts. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *274*, 118853, doi:10.1016/J.SEPPUR.2021.118853.
256. Tian, Q.; Yao, W.; Wu, W.; Jiang, C. NIR Light-Activated Upconversion Semiconductor Photocatalysts. *Nanoscale Horizons* **2018**, *4*, 10–25, doi:10.1039/C8NH00154E.
257. Zhang, Q.; Yang, F.; Ma, D.; Xu, Z.; Chaker, M. Are Lanthanide-Doped Upconversion Materials Good Candidates for Photocatalysis? *Nanoscale Horiz* **2019**, *4*, 579, doi:10.1039/C8NH00373D.
258. Yang, W.; Li, X.; Chi, D.; Zhang, H.; Liu, X. Lanthanide-Doped Upconversion Materials: Emerging Applications for Photovoltaics and Photocatalysis. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 482001, doi:10.1088/0957-4484/25/48/482001.
259. Yun, S.; Lim, S. Effect of Al-Doping on the Structure and Optical Properties of Electrospun Zinc Oxide Nanofiber Films. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 430–439, doi:10.1016/J.JCIS.2011.05.022.
260. Wang, C.; Ma, S.; Sun, A.; Qin, R.; Yang, F.; Li, X.; Li, F.; Yang, X. Characterization of Electrospun Pr-Doped ZnO Nanostructure for Acetic Acid Sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *193*, 326–333, doi:10.1016/J.SNB.2013.11.058.
261. Xu, X.L.; Chen, Y.; Ma, S.Y.; Li, W.Q.; Mao, Y.Z. Excellent Acetone Sensor of La-Doped ZnO Nanofibers with Unique Bead-like Structures. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *213*, 222–233, doi:10.1016/J.SNB.2015.02.073.
262. Lakshmi, K.; Mathusalini, S.; Arasakumar, T.; Kadirvelu, K.; Mohan, P.S. Highly Reactive Lanthanum Doped Zinc Oxide Nanofiber Photocatalyst for Effective Decontamination of Methyl Parathion. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 12944–12955, doi:10.1007/S10854-017-7125-X/FIGURES/12.
263. Scopus - Document Search Results | Signed In Available online: [https://www.scopus.com/results/results.uri?sort=plf-f&src=s&st1=nano\\*+AND+photocatal\\*&sid=192121e62f0287c7f0b38cafb26a1427&so t=b&sdt=b&sl=36&s=TITLE-ABS-KEY%28nano\\*+AND+photocataly\\*%29&origin=searchbasic&editSaveSearch=&yearFrom=Before+1960&yearTo=Present&sessionSearchId=192121e62f0287c7f0b38cafb26a1427&limit=10](https://www.scopus.com/results/results.uri?sort=plf-f&src=s&st1=nano*+AND+photocatal*&sid=192121e62f0287c7f0b38cafb26a1427&so t=b&sdt=b&sl=36&s=TITLE-ABS-KEY%28nano*+AND+photocataly*%29&origin=searchbasic&editSaveSearch=&yearFrom=Before+1960&yearTo=Present&sessionSearchId=192121e62f0287c7f0b38cafb26a1427&limit=10) (accessed on 11 September 2024).