

DARIA LAROWSKA-ZARYCH

Ph. D. Thesis

NON-COVALENT FUNCTIONALIZATION OF GRAPHENE OXIDE
WITH PORPHYRIN DYES

Zaspokojenie rosnącego zapotrzebowania na materiały o zaawansowanych zastosowaniach wymaga poszerzenia horyzontów obecnych badań na całym świecie. Materiały na bazie grafenu (GBM) wzbudziły zainteresowanie ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa, stabilność mechaniczna i przepuszczalność optyczna. Sprzężony układ aromatyczny sprawia, że materiały te są idealnymi kandydatami do wykorzystania jako nośniki ładunku. Dodatkowo utleniona forma grafenu, czyli tlenek grafenu (GO), zawiera różne tlenowe grupy funkcyjne, co otwiera możliwości jego funkcjonalizacji innymi indywidualnymi chemicznymi. W przeciwieństwie do grafenu GO może tworzyć stabilne wodne zawiesiny, co czyni go bardziej odpowiednim do niektórych zastosowań wymagających środowiska wodnego np. rozkładu wody czy fotodegradacji barwników.

Jedno z obiecujących podejść do funkcjonalizacji GBM obejmuje pokrycie powierzchni cząsteczkami zdolnymi do absorpcji światła słonecznego, w szczególności w zakresie UV-Vis. Doskonałym przykładem takich cząsteczek są porfiryny, ze względu na ich wysokie molowe współczynniki absorpcji w obszarze widzialnym.

Połączenie tych dwóch rodzajów komponentów: materiału na bazie grafenu i cząsteczki porfiryny, może prowadzić do ważnych synergii. Syntezy takiego materiału hybrydowego można dokonać na drodze funkcjonalizacji kowalencyjnej (poprzez tworzenie wiązań między składnikami nanostruktury) lub poprzez oddziaływania niekowalencyjne (oddziaływania π - π , elektrostatyczne, van der Waalsa, wiązania wodorowe). W ostatnich latach szczególną uwagę zwrócono na hybrydy porfiryń GBM, które opierają się na oddziaływaniach niekowalencyjnych. Zainteresowanie to wynika między innymi z łatwości, z jaką można je przygotować i wysokiej wydajności tego procesu.

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza nowych układów hybrydowych zawierających GO lub rGO (zredukowany tlenek grafenu) i cząsteczki porfiryny oraz przeprowadzenie szczegółowej analizy spektroskopowej ich właściwości pod kątem potencjalnego zastosowania do fotokatalitycznej degradacji barwników organicznych. Badania obejmowały: 1) fotochemiczną i fotofizyczną charakterystykę wybranych porfiryn lub metaloporfiryn i ich hybryd z tlenkiem grafenu (lub jego zredukowaną formą), 2) porównanie właściwości spektroskopowych różnych nowo otrzymanych materiałów hybrydowych oraz 3) zbadanie możliwego zjawiska fotoindukowanego przeniesienia elektronów z cząsteczki porfiryny na arkusz GO/rGO.

Rozprawa ta pozwala w pełni zrozumieć niekowalencyjne oddziaływanie nanostruktur porfiryny i tlenku grafenu. Jednym z kluczowych elementów tych badań była analiza parametrów, które kontrolują siłę oddziaływania pomiędzy składnikami hybryd. Podsumowując głównymi celami tej rozprawy doktorskiej są:

1. synteza i charakterystyka nowych niekowalencyjnych nanohybryd opartych na GBM (GO i rGO) i porfirynach,
2. zdefiniowanie korelacji między strukturą porfiryny (anionową, neutralną, kationową oraz porfiryną i jej cynkową pochodną) a jej oddziaływaniem w stanie podstawowym i wzbudzonym z GBM,
3. porównanie właściwości spektroskopowych wolnych porfiryn i porfiryn zaadsorbowanych na powierzchni GBM,
4. określenie wpływu stopnia utlenienia GBM na siłę oddziaływania z porfiryną i jej właściwości spektroskopowe po adsorpcji do arkusza GBM,
5. ustalenie wpływu pH na tworzenie materiału hybrydowego porfiryna/tlenek grafenu.

Te cele naukowe zrealizowano dla różnych rodzajów porfiryn: kationowych, obojętnych i anionowych.

W pracy doktorskiej wykorzystano różne metody badawcze do określenia właściwości spektroskopowych i fotofizycznych materiałów hybrydowych, w tym: absorpcję w stanie podstawowym, czasowo-rozdzielczą spektroskopię emisyjną, nanosekundową i femtosekundową spektroskopię absorpcji przejściowej, pomiary fotoelektrochemiczne. Dodatkowo, do scharakteryzowania otrzymanych nanohybryd zastosowano spektroskopię

fourierowską w podczerwieni (FTIR), spektroskopię Ramana, analizę termogravimetryczną (TGA), mikroskopię sił atomowych i analizę elementarną.

Część rozprawy doktorskiej, która dotyczy porfiryn kationowych, obejmuje dwa główne kierunki. W pierwszej części zsyntetyzowano dwie niekowalencyjne nanohybrydy tlenku grafenu i porfiryny poprzez zmieszanie roztworu kationowej porfiryny 5,10,15,20-tetra(1-metylo-4-pirydino)porfiryny tetra(p-toluensulfonianu) (TMPyP^{4+}) lub jej pochodnej cynkowej (ZnTMPyP^{4+}) z zawiesiną tlenku grafenu. Następnie scharakteryzowano je pod kątem właściwości spektroskopowych i zastosowań do fotodegradacji Rodaminy B (RhB). Głównym celem było ustalenie, w jaki sposób obecność atomu Zn(II) w rdzeniu porfiryny wpływa na aktywność fotokatalityczną w kierunku degradacji RhB. Uzyskane dane wskazują, że obecność atomów metalu może sprzyjać separacji ładunków w nanohybrydzie $\text{ZnTMPyP}^{4+}/\text{GO}$. Stwierdzono, że wprowadzanie Zn(II) do porfiryny zwiększa zdolność wiązania porfiryny z powierzchnią tlenku grafenu. Ultraszybka, czasowo rozdzielcza spektroskopia absorpcyjna i pomiary fotoprądowe wskazały na występowanie procesu przenoszenia elektronu z fotowzbudzonej porfiryny do tlenku grafenu. Materiały hybrydowe wykazały wyższą aktywność fotokatalityczną w kierunku degradacji RhB w porównaniu z czystym GO. $\text{ZnTMPyP}^{4+}/\text{GO}$ wykazywał wyższą wydajność, ok. 19% rozkładu RhB po 2 godzinach naświetlania w porównaniu do $\text{TMPyP}^{4+}/\text{GO}$. Obserwację tę przypisano bardziej wydajnej separacji ładunków.

W drugiej części przygotowano niekowalencyjną nanohybrydę złożoną z kationowej 5,10,15,20-tetra(4-trimetyloamoniofenylo)porfiryny tetra(p-toluenosulfonianu) (TMAP) i arkuszy tlenku grafenu. Syntezy dokonano w dwóch różnych pH (6.2 i 1.8). Głównym celem było zbadanie zależności wydajności tworzenia niekowalencyjnej nanohybrydiny kationowej porfiryny z tlenkiem grafenu od pH roztworu. Cząsteczka TMAP jest naładowana dodatnio, niezależnie od pH roztworu. Jednak protonacja azotu iminowego zwiększa całkowity ładunek cząsteczki porfiryny z +4 do +6 (TMAP^{4+} i TMAP^{6+}). Poprzez zmianę pH możliwa jest zatem zmiana siły oddziaływania elektrostatycznego między porfiryką a GO. Zaskakująco, stwierdzono, że przy kwaśnym pH oddziaływanie TMAP^{6+} z GO było w dużej mierze ograniczone. Hybryda $\text{TMAP}^{4+}/\text{GO}$ została w pełni opisana kilkoma metodami charakteryzacji kompozycyjnej i morfologicznej oraz technikami spektroskopowymi. Wszystkie te badania pozwoliły uzyskać obraz oddziaływania porfiryn z GO zarówno w stanie podstawowym, jak i wzbudzonym.

Stwierdzono, że powstawanie hybrydy TMAP⁴⁺/GO zmienia strukturę elektronową stanu podstawowego porfiryny, co przejawiało się .in.. przesunięciem pasma Soreta. Ponadto wykazano, że oddziaływanie stanu podstawowego między porfiryką a GO powoduje statyczne wygaszanie emisji porfiryny. Ponadto wykazano, że oddziaływanie stanu podstawowego między porfiryką a GO powoduje statyczne wygaszanie emisji porfiryny. Część rozprawy doktorskiej dotycząca porfiryń neutralnych skupiła się na porównaniu siły oddziaływania neutralnej porfiryny 5,10,15,20-tetra(4-aminophenyl)porphyrin z dwoma rodzajami materiałów na bazie grafenu (GO i rGO) oraz zbadaniu właściwości otrzymanych materiałów nanohybrydowych. Uzyskane dane wskazują, że obie nanohybrydy mają podobne właściwości fotofizyczne. Jednak rGO może być funkcjonalizowany za pomocą cząsteczek TAPP bardziej efektywnie. Ponadto pomiary fotoprądowe sugerują wystąpienie procesu przenoszenia elektronów z fotowzbudzonej porfiryny do tlenku grafenu w nanohybrydzie TAPP/GO.

W trzeciej i ostatniej części rozprawy przedstawiono wyniki uzyskane dla 5,10,15,20-tetra(4-sulfonianofenyl)porfiryny (TSPP), wybranego jako model porfiryny anionowej. Badania te miały na celu określenie oddziaływania między tą porfiryką a GO w stanie podstawowym, a ostatecznym celem było porównanie jej siły z innymi grupami porfiryń, tj. kationowymi i obojętnymi. Ponieważ anionowe cząsteczki porfiryny są naładowane ujemnie, przyciąganie elektronowe można wykluczyć jako rodzaj interakcji między porfiryką a tlenkiem grafenu. Oddziaływanie pomiędzy porfiryką a GO może opierać się na oddziaływaniach π - π aromatycznych pierścieni obu komponentów i siłach van der Waalsa, które są znacznie słabsze niż oddziaływanie kolumbowskie.

Podsumowując, badania nad nanohybrydami przedstawione w rozprawie doktorskiej obejmowały syntezę i charakterystykę spektroskopową nowych nanohybryd porfiryna/materiał grafenowy. Przeprowadzone badania pozwoliły na lepsze zrozumienie zależności między strukturą porfiryny a siłą i charakterem interakcji z GO. Spektroskopia absorpcyjna z rozdzielczością czasową pozwoliła zaobserwować fotoindukowane przeniesienie elektronów, który potencjalnie może być wykorzystane w fotowoltaice, sztucznej fotosyntezie czy fotodegradacji zanieczyszczeń. Tak więc wyniki omówione w pracy są istotne dla wykorzystania takich materiałów w projektowaniu układów do konwersji energii.