

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Konrad Kubasiewicz

Tytuł oryginału:

*Preparation and characterization of luminescent-electric composites based on nanophosphors doped with Ln(III) ions and carbon nanostructures*

Tytuł w języku polskim:

*Otrzymywanie i charakterystyka luminescencyjno-elektrycznych kompozytów opartych o nanoluminofory domieszkowane jonami Ln(III) i nanostruktury węglowe*

Przedstawiona rozprawa doktorska koncentruje się na nowych materiałach kompozytowych domieszkowanych jonami lantanowców. Głównym celem badań było zaprojektowanie, wytworzenie oraz scharakteryzowanie innowacyjnych materiałów kompozytowych opartych o nieorganiczne nanoluminofory domieszkowane jonami  $\text{Ln}^{3+}$  oraz o nanostruktury węglowe. Otrzymane nowe materiały wykazują właściwości zarówno elektrochemiczne, jak i luminescencyjne.

Projektowanie obejmowało skład chemiczny, stosunki stężeń składników, właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, niezbędne domieszki, metodę wytwarzania oraz inne aspekty inżynierii materiałowej. Proces wytwarzania obejmował chemiczną syntezę składników i ich homogenizację (lub dyspersję) w odpowiednich stosunkach w celu otrzymania kompozytów. Charakterystyka otrzymanych produktów obejmowała badania luminescencyjne i elektrochemiczne. Właściwości mechaniczne również brano pod uwagę, jednakże bez ilościowego oznaczania.

Rozprawa została podzielona na pięć części, z czego pierwszą stanowi krótki wstęp.

Druga część to teoretyczne omówienie literatury, idei, materiałów i technik. Zwięźle zaprezentowano właściwości chemiczne i fizyczne oraz zastosowania lantanowców. Omówiono również dwie zastosowane metody syntezy nanoluminoforów. Wyjaśniono pojęcie superkondensatorów i przedstawiono ich zastosowania. Krótko opisano każdą z zastosowanych technik analitycznych: dyfrakcję promieni rentgenowskich, spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera, mikroskopię elektronową, spektroskopię luminescencyjną, izotermę BET, cykliczną voltamperometrię, galwanostatyczne ładowanie-rozładowanie oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Nie bez znaczenia, zaprezentowano materiały kompozytowe oraz efekty w nich występujące. Na koniec przedstawiono pomysł kondensatora emitującego światło (*ang. Light Emitting Capacitor, LEC*).

Trzecia część rozprawy jest najobszerniejsza i zawiera wszystkie przeprowadzone badania eksperymentalne. Zaprezentowano otrzymane wyniki oraz omówiono je w chronologicznej kolejności przeprowadzania w projekcie.

I tak, na początku badań testowano różne nanostruktury węglowe. Opierając się na doświadczeniu Politechniki Poznańskiej (PP), początkowo użyto aktywowanych włókien węglowych, które otrzymuje się z karbonizowanych włókien nowoloidowych. Sprawdzono różne metody przygotowania takich kompozytów. Ponadto, przetestowano luminofory otrzymywane na Zakładzie Ziemi Rzadkich na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza pod kątem zastosowania w LEC. W efekcie wybrano dwa najlepsze luminofory. Pierwszy z nich to fluorek lantanu domieszkowany kaskadą ceru, gadolinu i europu, otrzymywany metodą strąceniową, określony wzorem  $\text{La}_{(1-x-y-z)}\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Eu}_z\text{F}_3$ . Drugim wybranym proszkiem był ortowanadan gadolinu domieszkowany europem, otrzymywany kombinowaną metodą strąceniowo-hydrotermalną, określony wzorem  $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ .

Udowodniono, że dodatek polimerowych lepiszczy zwiększa odporność mechaniczną kompozytów. Dlatego też w badanych materiałach zastosowano poli(fluorek winylidenu) PVDF.

Ponadto, podjęto próby otrzymania materiałów z utlenionymi karbonizowanymi włókninami (jako analogi tlenku grafenu) lub z warstwami czystego grafenu. Pomimo licznych prób, materiały te wykazywały bardzo słabą odporność mechaniczną i zaniechano tego kierunku badań.

Zdecydowanie najlepszą nanostrukturą węglową były aktywowane węgle, otrzymywane z kokosa. Ponadto, do materiałów dodawano kilka procent sadzy węglowej, celem polepszenia przewodnictwa. Podczas badań wstępnych otrzymano pierwsze materiały kompozytowe z nanostruktur węglowych i nieorganicznych luminoforów lantanowców. Jasna i widoczna gołym okiem emisja czerwonego światła z materiału o głębokiej czarnej barwie była jednym z największych sukcesów tego projektu badawczego. W dalszych etapach stosowano różnego rodzaju modyfikacje, aby uzyskać jak największe wzmocnienie właściwości elektrycznych i luminescencyjnych. I tak, sprawdzano zawartość jonów  $Ce^{3+}$  pod kątem zachodzenia procesów utleniania-redukcji. Idąc dalej, PVDF użyty w poprzednich próbach zastąpiono poli(tetrafluoroetylenem) (PTFE). W końcu, przygotowano i zanalizowano kilka serii elektrod węglowych zawierających 5, 10, 20, 40 % w/w luminoforów. Charakterystyka luminescencyjna obejmowała: widma wzbudzenia i emisji, krzywe zaniku luminescencji, emisyjne czasy życia, parametry spektroskopowe oraz koordynaty chromatyczności CIE1964. Charakterystyka elektrochemiczna obejmowała cykliczne woltamperogramy cykliczne, zależności pojemności od częstotliwości prądu oraz wykresy Nyquista. Wybór optymalnego luminoforu i jego stężenia w kompozycie zależy od pożądanych właściwości i dedykowanego zastosowania. Jakkolwiek, kompozyty z wanadanami wykazywały jaśniejszą emisję światła, a kompozyty z fluorkami zapewniały lepszą propagację ładunku elektrycznego.

Co więcej, we współpracy z PP, zaprojektowano, skonstruowano i zbadano dwie generacje prototypowych modeli urządzeń LEC.

Przedstawione badania poszerzono o dodatkowy rozdział eksperymentalny. Celem tego małego projektu było sprawdzenie możliwości otrzymania różnych barw emisji w badanych kompozytach. Jon  $Eu^{3+}$  emitujący na czerwono zastąpiono trzema innymi:  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  i  $Dy^{3+}$ . Otrzymane wyniki były pozytywne. Zaproponowano nowe materiały, zapewniające wydajną zieloną, czerwoną i żółtawą emisję światła z elektrod węglowych. Co więcej, zastosowanie jonu  $Sm^{3+}$  emitującego na fioletowo-czerwono jest bardzo atrakcyjne ekonomicznie, w porównaniu do emitującego na czerwono i drogiego jonu  $Eu^{3+}$ .

Rozprawę w tej części szeroko zilustrowano schematami i fotografiami, aby lepiej zaprezentować wygląd oraz emisję światła w luminoforach, kompozytach i urządzeniach.

Czwarta część rozprawy jest skoncentrowanym podsumowaniem całego projektu badawczego, otrzymanych kluczowych wyników oraz wyciągniętych wniosków.

Rozprawę zamyka ostatnia część prezentująca osiągnięcia naukowe Doktoranta, jak również wszelkie spisy, zastosowane skróty i literaturę.