

Mgr Ewelina Gacka

Niekowalencyjne nanohybrydy tlenek grafenu/barwnik:

Synteza, badania spektroskopowe, strukturalne oraz ocena ich aktywności fotokatalitycznej

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pojęcie fotokataliza odnosi się do procesu, w którym energia świetlna jest wykorzystywana do „napędzania” reakcji chemicznych. Procesy fotokatalityczne różnią się pod względem zachodzących reakcji i mechanizmów, ale można je ogólnie opisać za pomocą czterech głównych etapów: (I) absorpcja światła; (II) przeniesienie elektronów i dziur między reagentami; (III) separacja wzbudzonych ładunków oraz (IV) wykorzystanie ładunków do reakcji redoks. *Rozseparowane ładunki mogą brać udział w reakcjach redoks.* Jeśli chodzi o fotokatalizę, jednostkami absorbującymi światło i/lub katalitycznymi mogą być m.in. homogeniczne cząsteczki rozpuszczone w wodzie (lub innym ośrodku). Podczas naświetlania cząsteczki fotokatalizatora mogą przejść do stanu wzbudzonego. Fotokatalizator w stanie wzbudzonym może pełnić rolę zarówno silnego reduktora, jak i silnego utleniacza, który może „napędzać” reakcje redoks, takie jak rozkład wody, czy redukcja CO₂. W rzeczywistości często układ absorbujący światło i katalizator to różne indywidualia. W takim przypadku zachodzenie procesu przeniesienia ładunku pomiędzy fotowzbudzonym sensybilizatorem, a katalizatorem jest niezbędne dla uzyskania wysokiej wydajności procesu fotokatalitycznego. Efektywne rozdzielanie ładunku stanowi ważne wyzwanie, któremu należy sprostać, zanim takie systemy fotokatalityczne będą mogły znaleźć zastosowanie praktyczne. Jedną z koncepcji zwiększenia wydajności przeniesienia ładunku, jest zastosowanie mediatora, który pomógłby rozdzielić ładunek i pełnić rolę transportera elektronów. Tlenek grafenu (GO) może pełnić rolę takiego mediatora ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak bardzo dobra mobilność nośników ładunku, tworzenie stabilnych zawiesin w środowisku wodnym oraz zdolność do jego funkcjonalizacji różnymi cząsteczkami. Kowalencyjna lub niekowalencyjna funkcjonalizacja tlenku grafenu barwnikiem (fotosensybilizatorem) prowadzi do powstania nanohybrydy barwnik/GO, która mogłaby znaleźć zastosowanie m.in. w procesach konwersji energii słonecznej. Występowanie fotoindukowanego przeniesienia elektronu w tych nanohybrydach ma kluczowe znaczenie dla ich potencjalnego zastosowania w układach fotokatalitycznych.

W celu określenia możliwości zastosowania takich nanohybryd w fotokatalizie konieczne jest pełne scharakteryzowanie ich właściwości spektroskopowych, ponieważ adsorpcja barwnika na powierzchni GO może znacząco wpłynąć na właściwości jego stanu

podstawowego i wzbudzonego. Ważne jest również ustalenie, czy w takich hybrydach występuje fotoindukowane przeniesienie elektronów. Aby to potwierdzić, konieczne jest przeprowadzenie serii pomiarów przy użyciu stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej. W literaturze brakuje szczegółowych informacji na temat właściwości spektroskopowych takich nanohybryd, w tym badań nad mechanizmem przeniesienia energii/elektronu ze wzbudzonej cząsteczki sensybilizatora na arkusz GO. Badania te są niezbędne do dokładnego poznania właściwości spektroskopowych takich nanohybryd, co może umożliwić świadome i efektywniejsze projektowanie nanomateriałów o pożądanym właściwościach.

Spośród wielu barwników organicznych porfiryny oraz barwniki ksantenowe mają dobrze opisane właściwości fotofizyczne, fotochemiczne oraz elektrochemiczne. Ze względu na silną absorpcję światła w zakresie widzialnym i zdolność do przenoszenia elektronu, barwniki te są szeroko stosowane jako fotosensybilizatory. Biorąc pod uwagę właściwości porfiryn i barwników ksantenowych, połączenie niekowalencyjne z tlenkiem grafenu wydaje się atrakcyjne ze względu na potencjalne wykorzystanie utworzonych nanohybryd w procesach konwersji energii słonecznej. W literaturze poświęconej nanokompozytom barwnik/materiał grafenowy wciąż jednak brakuje kompleksowych opracowań, które łączą szczegółowe pomiary spektroskopowe (stacjonarne i czasowo-rozdzielcze) z charakterystyką morfologii i struktury materiałów.

W niniejszej pracy doktorskiej badano niekowalencyjne nanohybrydy tlenku grafenu z barwnikami: *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenylo)porfiryń (TPPH), *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenylo)porfiryń cynku (ZnTPPH) i eozyną Y. Przeprowadzono szereg pomiarów z wykorzystaniem stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej, mających na celu charakterystykę nanohybryd barwnik- tlenek grafenu i ustalenie mechanizmu przeniesienia energii/elektronu z wzbudzonej cząsteczki sensybilizatora na arkusz GO.

W pierwszej części pracy wykonano kompleksowe pomiary spektroskopowe w celu zbadania oddziaływania tlenku grafenu z TPPH. Wiedząc, że protonowanie atomów azotu w grupach iminowych w środowisku kwaśnym wprowadza ładunek do neutralnej cząsteczki TPPH, porównano siłę oddziaływania porfiryny i GO przy dwóch różnych wartościach pH (obojętne vs kwaśne). Wykazano, że obojętne cząsteczki porfiryny są adsorbowane na powierzchni arkuszy tlenku grafenu, tworząc stabilne kompleksy, które mogą być wyizolowane poprzez wirowanie. Jednak zaobserwowano, że oddziaływanie tej samej porfiryny z GO w środowisku kwaśnym jest silniejsze, co przypisano obecności oddziaływań π - π , jak i dodatkowo oddziaływań elektrostatycznych (przyciąganie kolumbowski). Modyfikując

jedynie pH, można łatwo osiągnąć bardziej efektywne połączenie porfiryny z GO, co prowadzi do uzyskania materiału o większej absorpcji w zakresie widzialnym. Uzyskany nowy materiał charakteryzowano różnymi technikami, m.in. analizą elementarną, spektroskopią w podczerwieni, analizą termogravimetryczną (TGA), które potwierdziły skuteczną niekowalencyjną funkcjonalizację arkuszy tlenku grafenu porfiryzną TPPH oraz określiły strukturę i morfologię otrzymanych nowych materiałów. Następnie oddziaływanie porfiryń w stanie wzbudzonym z tlenkiem grafenu było przebadane za pomocą pomiarów emisyjnych oraz nanosekundowej i femtosekundowej absorpcji przejściowej. Wszystkie te badania pozwoliły uzyskać obraz oddziaływania porfiryń z GO zarówno w stanie podstawowym, jak i wzbudzonym. Analiza wyników badań stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej absorpcji i emisji doprowadziła do następujących najważniejszych wniosków:

i) adsorpcji porfiryny na GO towarzyszą wyraźne zmiany na widmie absorpcji UV-Vis, co świadczy jednoznacznie o występowaniu oddziaływania w stanie podstawowym;

ii) tworzenie się kompleksu między porfiryzną w stanie podstawowym i GO spowodowało statyczne wygaszenie emisji porfiryny;

iii) dynamiczne wygaszanie fluorescencji nie zachodzi;

iv) następuje szybkie wygaszanie singletowego stanu wzbudzonego porfiryny zaadsorbowanej na arkuszu GO, co można prawdopodobnie przypisać procesowi przeniesienia elektronu.

Ponadto, w pracy zademonstrowano metodykę prowadzenia eksperymentów emisyjnych w obecności materiałów grafenowych, przy szczególnym uwzględnieniu poprawnego podejścia do ilościowej analizy danych w takich układach.

W drugiej części pracy zbadano oddziaływanie porfiryny ZnTPPH z tlenkiem grafenu. Oddziaływanie światła z wolnymi cząsteczkami ZnTPPH i cząsteczkami ZnTPPH zaadsorbowanymi na arkuszach tlenku grafenu badano za pomocą spektroskopii UV-Vis, spektroskopii fluorescencyjnej, femtosekundowej absorpcji przejściowej i nanosekundowej fotolizy błyskowej. Wyniki eksperymentalne zostały dodatkowo poparte obszernymi obliczeniami teoretycznymi, które obejmowały optymalizacje struktur stanu podstawowego porfiryny i jej kompleksu z molekularnym modelem Lerfa-Klinowskiego dla GO. Dotychczas nie przeprowadzono badań, które skupiałyby się na porównaniu wyników teoretycznych i spektroskopowych dla nanohybryd porfiryń/tlenek grafenu. W pracy udowodniono między innymi, że w wyniku oddziaływania pomiędzy ZnTPPH i GO tworzy się niekowalencyjna nanohybryda ZnTPPH/GO, którą można wyizolować. Najważniejszym wynikiem pracy było wykazanie za pomocą badań czasowo-rozdzielczych zachodzenia procesu przeniesienia

elektronu z singletowego stanu wzbudzonego cząsteczki ZnTPPH na arkusz GO, czego potwierdzeniem było zarejestrowanie widma absorpcji przejściowej kationorodnika ZnTPPH⁺. Porównanie wyników z pierwszej części pracy doprowadziło do wniosku, że oddziaływanie metaloporfiryny ZnTPPH z tlenkiem grafenu jest słabsze niż w przypadku porfiryny TPPH.

Wyniki potwierdzające zachodzenie procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu z cząsteczek porfiryń TPPH i ZnTPPH na arkusze GO wskazują na potencjalne zastosowania tych nanohybryd w konwersji energii słonecznej. Przeprowadzono wiele prób zmieniając parametry układu, ale nie wykazano aktywności fotokatalitycznej hybryd TPPH/GO i ZnTPPH/GO. Jako przyczynę można wskazać bardzo wydajne powrotne przeniesienie elektronu, a co za tym idzie brak wydajnej separacji ładunku w tych układach. Planowane są w przyszłości dalsze badania w celu określenia czynników wpływających na szybkość i wydajność powrotnego przeniesienia elektronu w układach porfiryń/GO. Niepowodzenie związane z brakiem aktywności fotokatalitycznej badanych hybryd doprowadziło do podjęcia innych ścieżek badawczych mających na celu ustalenie czy właściwości morfologiczne samego tlenku grafenu wpływają na wydajność procesu fotokatalitycznego otrzymywania wodoru.

W ostatniej części pracy przedstawiono wpływ wielkości i grubości płatków tlenku grafenu na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru. Pomimo, że materiały grafenowe są dobrze znane ze zwiększania wydajności pracy układów do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru, to związek między właściwościami morfologicznymi materiałów grafenowych (rozmiar i grubość), a wydajnością fotokatalityczną nie został jeszcze zbadany. Z powodu braku wcześniejszych badań skupiających się na optymalizacji wielkości i grubości płatków tlenku grafenu (GO), nie było jasne, czy te parametry rzeczywiście mają znaczenie w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru. Celem tego fragmentu pracy było uzupełnienie tej luki badawczej. Do badań wykorzystano układ, w którym sensybilizatorem była eozyna Y, katalizatorem siarczan kobaltu, a donorem elektronów trietanolamina. Do układu dodawano GO w celu zwiększenia wydajności procesu fotokatalitycznego. Wcześniejsze badania w grupie A. Lewandowskiej-Andrałojć (*J.Phys.Chem. C*, 2020, 124, 2747) wykazały, że dla układu EY i GO w obecności trietanolaminy zachodzi efektywne przeniesienie ładunku z EY na GO, a zatem obserwuje się znaczne zwiększenie produkcji wodoru w obecności GO. Następnie interesujące było zweryfikowanie hipotezy, czy morfologia GO ma wpływ na aktywność fotokatalityczną. W tym celu przeprowadzono separację frakcji tlenku grafenu o różnych rozmiarach i grubościach płatków. Następnie, frakcje te zostały poddane charakteryzacji za pomocą mikroskopii sił atomowych oraz skaningowego mikroskopu elektronowego, a otrzymane materiały wykorzystano do

przeprowadzenia reakcji fotokatalitycznej. Co ciekawe, zaobserwowano, że nadmiernie długie poddawanie zawiesiny GO działaniu ultradźwięków, zmniejszyło wydajność produkcji wodoru o 40%, co wynikało z fragmentacji płatków GO. Stwierdzono, że układ fotokatalityczny generował największą ilość H_2 , gdy tlenek grafenu występował w postaci monowarstwy, a wydajność malała wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru płatków. Wyniki te również podkreślają istotę kontroli i optymalizacji czasu sonikacji GO przed przygotowaniem układów do zastosowań fotokatalitycznych. Badania te po raz pierwszy wskazały jednoznacznie na zależność między morfologią materiału grafenowego, a aktywnością układu fotokatalitycznego. Zaobserwowany wpływ morfologii zawiesiny GO na wydajność fotokatalityczną może znaleźć zastosowanie w tworzeniu innych kompozytów opartych na materiałach dwuwymiarowych, posiadających różnorodne potencjalne zastosowania.

Podsumowując, badania nad nanohybrydami przedstawione w rozprawie doktorskiej obejmowały syntezę i charakterystykę spektroskopową dwóch nanohybryd porfiryna-tlenek grafenu. W badaniach wykazano, że poprzez zmianę pH, której rezultatem jest zmiana ładunku cząsteczki porfiryny, można zmieniać siłę oddziaływania porfiryny z GO, a tym samym trwałość otrzymanych materiałów. W trakcie badań zaobserwowano zjawisko przeniesienia elektronu ze wzbudzonego stanu singletowego porfiryny na arkusz tlenku grafenu. Przedstawiono i omówiono poprawną metodologię przeprowadzania eksperymentów emisyjnych dla materiałów opartych na grafenie i jego pochodnych z uwzględnieniem wyboru długości fali wzbudzenia i korekcji na efekt filtru wewnętrznego. Zwrócono również uwagę na możliwość błędnej interpretacji danych emisyjnych i przypisywanie spadku intensywności emisji występowaniu przenoszenia elektronu ze stanu wzbudzonego barwnika na materiał grafenowy. Jednoznacznie wykazano bowiem, że spadek intensywności fluorescencji porfiryn (TPPH, ZnTPPH) w obecności GO związany jest jedynie z wygaszaniem statycznym.

Ponadto, badania wskazały na ważność optymalizacji procesu przygotowania zawiesiny tlenku grafenu do badań fotokatalitycznych. Interesującym aspektem było wykorzystanie prostej metody, opartej na spektroskopii UV-Vis, do monitorowania grubości płatków tlenku grafenu w wodnej zawiesinie.