

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest projektowaniu, syntezie oraz charakterystyce właściwości optycznych kropek węglowych (CDs) do zastosowań jako czujniki molekularne i w fotokatalizie heterogenicznej. Głównym celem niniejszej rozprawy było wyjaśnienie korelacji pomiędzy chemią powierzchni a mechanizmami luminescencji, co stanowi ważny czynnik w dostrajaniu funkcjonalności kropek węglowych, oraz zastosowanie tej wiedzy w projektowaniu fotokatalitycznych materiałów hybrydowych.

W ramach przeprowadzonych badań zrealizowano cztery główne etapy badawcze. W pierwszym etapie przeprowadzono szczegółowe badania dotyczące wpływu kwasowych, zasadowych i aprotycznych modyfikatorów chemicznych na właściwości optyczne CDs. Wykazano, że dobór środowiska syntezy pozwala na precyzyjną kontrolę mechanizmów emisji – od stabilizacji powierzchniowych stanów pułapkowych w środowisku kwasowym, prowadzącej do wydłużenia czasów życia fluorescencji, po procesy transferu ładunku w środowisku zasadowym i aprotycznym, umożliwiające osiągnięcie wysokiej wydajności kwantowej dochodzącej do 80%.

Drugi etap prac dotyczył zbadania wpływu warunków środowiskowych na właściwości optyczne CDs. Otrzymane nanostruktury wykazały zdolność do liniowej odpowiedzi spektralnej w szerokim zakresie pH (1-14) oraz wysoką czułość na obecność grup hydroksylowych w rozpuszczalnikach organicznych. Za pomocą różnych technik spektroskopowych (FTIR, wzbudzenie, emisja) udowodniono, że mechanizm odpowiedzi opiera się na dynamicznych oddziaływaniach powierzchniowych oraz transformacjach strukturalnych zachodzących na granicy faz kropka–analit.

W trzeciej części pracy zbadano potencjał CDs jako komponentów hybrydowych układów fotokatalitycznych. Poprzez integrację fluorescencyjnych i fosforescencyjnych CDs z mezoporowatym TiO_2 , otrzymano materiały o podwyższonej aktywności w procesie degradacji karbamazepiny oraz możliwość wykorzystania światła widzialnego do przeprowadzenia tego procesu. Wyniki potwierdziły, że CDs pełnią w tych układach potrójną rolę: rozszerzają zakres absorpcji hybrydy, przejmują elektrony spowalniając rekombinację nośników ładunku oraz są centrami aktywnymi zwiększającymi wydajność separacji par elektron-dziura.

W czwartej części zbadano, w jaki sposób strategie inżynierii międzyfazowej oraz strukturalna reorganizacja interfejsów między CDs a ZnO pozwalają na precyzyjną modulację właściwości katalitycznych otrzymanych materiałów hybrydowych. Poprzez opracowanie i analizę pięciu odrębnych ścieżek modyfikacji wykazano, że architektura wytworzonego heterozłącza determinuje selektywne promowanie oksydacyjnych bądź redukcyjnych procesów fotokatalitycznych w świetle UV-Vis. Wyniki ujawniły, że chociaż obecność fazy organicznej może prowadzić do konkurencyjnego zużycia ROS w wyniku autofotodegradacji fazy węglowej, to zastosowanie odpowiednich metod otrzymywania materiałów hybrydowych takich jak obróbka hydrotermalna, usprawnia transfer ładunku, umożliwiając głęboki rozkład produktów pośrednich oraz skuteczną degradację naproksenu (NPX).

Podsumowując, wyniki przedstawione w rozprawie dowodzą, że kropki węglowe są materiałami, których właściwości mogą być precyzyjnie dostrajane poprzez modyfikację powierzchni grupami funkcyjnymi. Przeprowadzone badania poszerzają wiedzę na temat procesów fotofizycznych zachodzących w nanostrukturach węglowych i pokazuje nowe możliwości ich wykorzystania w nowoczesnych technologiach oczyszczania środowiska oraz zaawansowanej analityce chemicznej.