

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii



ROZPRAWA DOKTORSKA

NIEKOWALENCYJNE NANOHYBRYDY TLENEK GRAFENU/BARWNIK:
synteza, badania spektroskopowe, strukturalne oraz ocena
ich aktywności fotokatalitycznej

NONCOVALENT NANOHYBRIDS GRAPHENE OXIDE/DYE: synthesis, spectroscopic,
structural research and evaluation of their photocatalytic activity

mgr Ewelina Gacka

Promotor: Prof. UAM dr hab. Anna Lewandowska-Andrałojć

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych
w czasopismach naukowych

Poznań 2023

Podziękowania

Z całego serca dziękuję

Pani Profesor UAM dr hab. Annie Lewandowskiej-Andrałojć

Za opiekę naukową przez cały okres studiów, zarażanie pasją do nauki oraz ogromne wsparcie w każdym działaniu.

Panu Profesorowi dr. hab. Bronisławowi Marciniakowi

Za opiekę naukową, merytoryczne wskazówki oraz za pomoc w trakcie całych moich studiów doktoranckich.

Koleżankom i Kolegom z Zakładu Fizyki Chemicznej

Za życzliwość, codzienne rozmowy, naukowe dyskusje i stworzenie wspaniałej atmosfery pracy.

***Doktorowi Łukaszowi Majchrzyckiemu i Doktorowi Markowi Nowickiemu
z Laboratorium Pomiarów Mikroskopowych i Nanomechanicznych CZT***

Za naukę, okazaną pomoc i cenne rady.

Moim Najbliższym

Za miłość, wsparcie i nieustanną wiarę w moje możliwości.

SPIS TREŚCI

1	STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	7
2	STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	12
3	WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	17
4	WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	18
5	WPROWADZENIE	19
5.1	Barwniki	19
5.2	Tlenek grafenu	25
5.3	Niekowalencyjne nanohybrydy tlenku grafenu z barwnikami	27
5.3.1	Fotoindukowane przeniesienie elektronu	27
5.3.2	Metody spektroskopowe do charakterystyki nanohybrd barwnik-tlenek grafenu	29
5.3.3	Drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego w układzie porfiryna/GO	34
5.3.4	Literaturowy przegląd badań spektroskopowych niekowalencyjnych nanohybrd porfiryna/ materiał grafenowy	36
5.3.5	Niekowalencyjne nanohybrydy porfiryna/ materiał grafenowy w fotokatalizie	43
5.4	Morfologia GO, a wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru	46
5.4.1	Metody badania morfologii tlenku grafenu	46
5.4.2	Fotokatalityczne otrzymywanie wodoru	47
6	CELE PRACY I UZASADNIENIE TEMATYKI BADAWCZEJ	49
7	OMÓWIENIE PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY	51
7.1	Niekowalencyjna nanohybryda porfiryna-tlenek grafenu: wpływ pH na ich oddziaływanie.[P1]	51
7.2	Oddziaływanie ze światłem niekowalencyjnej nanohybrdy porfiryna cynkowa-tlenek grafenu.[P2]	54
7.3	Próba zastosowania nanohybrd porfiryna-tlenek grafenu do konwersji energii słonecznej	57
7.4	Wpływ wielkości i liczby warstw płatków tlenku grafenu na fotokatalityczne wytwarzanie wodoru.[P3]	58
8	PODSUMOWANIE	60
9	ANKIETA POZOSTAŁEGO DOROBKU NAUKOWEGO	62
9.1	Publikacje niewchodzące w skład rozprawy doktorskiej	62
9.2	Rozdziały monografii naukowych	62
9.3	Uczestnictwo w konferencjach naukowych	62
9.4	Udział w projektach badawczych	63
9.5	Pozostałe osiągnięcia	63

10	CYTOWANA LITERATURA	64
11	ZAŁĄCZNIKI.....	71
11.1	Oświadczenia współautorów	71
11.2	Publikacje.....	83

1 STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

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 indywidua. 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 nanohybrzyd, 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 nanohybrzyd, co może umożliwić świadome i efektywniejsze projektowanie nanomateriałów o pożądanych 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 nanohybrzyd 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 nanohybrzyd 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 kolumbowskie). 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 porfiryń 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 porfiryń na GO towarzyszą wyraźne zmiany na widmie absorpcji UV-Vis, co świadczy jednoznacznie o występowaniu oddziaływania w stanie podstawowym;

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

iii) dynamiczne wygaszanie fluorescencji nie zachodzi;

iv) następuje szybkie wygaszanie singletowego stanu wzbudzonego porfiryń 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 porfiryń 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 porfiryń 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 porfiryn TPPH i ZnTPPH na arkusze GO wskazują na potencjalne zastosowania tych nanohybrydów 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 porfiry/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-Andrałowicz (*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 porfiry-na-tlenek grafenu. W badaniach wykazano, że poprzez zmianę pH, której rezultatem jest zmiana ładunku cząsteczki porfiry, można zmieniać siłę oddziaływania porfiry z GO, a tym samym trwałość otrzymanych materiałów. W trakcie badań zaobserwowano zjawisko przeniesienia elektronu ze wzbudzonego stanu singletowego porfiry 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 zawieszynie.

2 STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

Photocatalysis refers to the process in which light energy is used to drive chemical reactions. In general photocatalysis, although varying in details in terms of reactions and mechanisms, it can be described by main important steps: (I) light absorption; (II) transfer of electrons and holes between reactants; (III) separation of excited charges and (IV) utilization of charges for redox reactions. The long-lived photogenerated charges have the potential to promote different redox reactions. As far as photocatalysis is concerned, the light absorbing and/or catalytic units can be homogeneous molecules dissolved in H₂O (or another medium). Under light irradiation, a molecular photocatalyst can be promoted to the excited state. The excited state of the photocatalyst can act as both a strong reductant and a strong oxidant which can drive redox reactions such as water splitting or CO₂ reduction. In reality, often light absorbing unit and catalyst are separate individuals. In that case charge transfer between the photoexcited sensitizer and catalyst is essential for high efficiency of the photocatalytic process. Efficient charge separation is the important challenge that need to be addressed before such homogenous photocatalytic systems can be used more widely. One of the concepts for overcoming the obstacle of inefficient charge transfer is to use mediator which would help to separate the charge and act as an electron transporter. Graphene oxide (GO) can act as such mediator, because of its unique properties, such as very good charge carrier mobility, formation of stable suspensions in aqueous media and the ability to be functionalized with various molecules. The covalent or non-covalent functionalization of graphene oxide with a dye leads to the formation of a dye/GO nanohybrid, which could find application e.g. in the processes of solar energy conversion. The occurrence of the photoinduced electron transfer in those nanohybrids is crucial for its potential application in photocatalytic systems. In order to determine the possible application of such nanohybrids in photocatalysis, it is necessary to fully characterize their spectroscopic properties since the adsorption of the dye on the GO surface could significantly affects its ground state and excited state properties. Moreover, it is of importance to determine whether photoinduced electron transfer occurs in such hybrids. To gain this knowledge it is necessary to conduct series of measurements using steady-state and time-resolved absorption and emission spectroscopy. In the literature there is a lack of detailed spectroscopic properties of such nanohybrids, including research on the mechanism of energy/electron transfer from the excited molecule of the sensitizer to the GO sheet. These studies are necessary to understand in detail the spectroscopic properties of such nanohybrids,

which will later affect the conscious and more effective design of nanomaterials with the desired properties.

Among a variety of organic dyes, porphyrins and xanthenes dyes are well known for their excellent photoactive properties. As planar, electron rich aromatic entities, they possess remarkably high extinction coefficient in the visible region, photoinduced electron transfer ability and have been widely used as photosensitizers in artificial photosynthetic devices. Therefore, those dyes and graphene oxide are attractive candidates to create new nanohybrid materials, preferably based on non-covalent interactions, which can be potentially used in solar energy conversion applications. The literature on dye/graphene nanocomposites still lacks comprehensive studies that combine detailed spectroscopic measurements (steady-state and time-resolved) with the characterization of materials' morphology and structure

In this doctoral thesis, noncovalent nanohybrids of graphene oxide were studied with the following dyes: *meso*-tetrakis(4-hydroxyphenyl) porphyrin (TPPH), *meso*-tetrakis(4-hydroxyphenyl) zinc porphyrin (ZnTPPH) and eosin Y. Series of steady-state and time-resolved absorption and emission spectroscopy measurements were conducted to characterize the interaction between the dye and graphene oxide sheets in the nanohybrid and to determine the energy/ electron transfer mechanism from the excited sensitizer molecule to the GO sheet.

In the first part of the work, comprehensive spectroscopic measurements were performed to investigate the interaction of graphene oxide with TPPH. Knowing that protonation of the imino nitrogens introduces the charge to the porphyrin molecule, the strength of the interaction between porphyrin and GO was compared at two different pH values (neutral vs acidic). Neutral porphyrin molecules were efficiently assembled onto the surface of graphene oxide sheets forming stable complexes. However, interaction of the same porphyrin with GO in acidic environment was found to be stronger which was attributed to the electrostatic interaction. By modifying only the pH, one can easily achieve a more efficient coupling of porphyrins with GO, resulting in a material with enhanced absorption in the visible range. The newly obtained material was characterized using various techniques, including elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) which confirmed the successful noncovalent functionalization of graphene oxide sheets with porphyrins (TPPH) and determined the structure and morphology of the resulting new materials. Subsequently, the interaction between porphyrins in their ground and excited states with graphene oxide was thoroughly investigated using a range of spectroscopic methods. All of these techniques provided insights into the interaction of porphyrins with GO in both ground and excited states. Analysis of the steady-state and time-resolved absorption and emission data revealed that:

i) adsorption of the TPPH porphyrin on the GO sheets changes its UV-Vis spectra what constitutes a direct evidence of the interaction of the components in the ground state

ii) formation of the ground state complex between porphyrin and GO caused static quenching of the porphyrin emission,

iii) no dynamic fluorescence quenching took place

iv) fast quenching of the singlet excited state of the porphyrin adsorbed on the GO sheet occurred, which could be presumably attributed to the electron transfer process.

Moreover, methodology of conducting meaningful emission experiments in the presence of graphene type materials was demonstrated, emphasizing a correct approach to quantitative data analysis in such systems.

In the second part of the work, the interaction of ZnTPPH porphyrin with graphene oxide was investigated. The interaction of light with free ZnTPPH molecules and with ZnTPPH molecules adsorbed on graphene oxide sheets was probed via UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, femtosecond transient absorption spectroscopy and nanosecond flash photolysis. The experimental results were additionally supported by extensive theoretical calculations that included optimizations of the ground state structures of porphyrin and its complex with a molecular Lert-Klinowski model of the GO. There were no prior studies that would focus on comparison of theoretical and spectroscopic results for the porphyrin/graphene-based materials.

It has been proven that an interaction between ZnTPPH and GO exists and the isolation of a noncovalent ZnTPPH-GO nanohybrid is possible. Moreover, time-resolved studies showed the occurrence of the electron transfer process from the singlet excited ZnTPPH molecule to the GO sheet as evidenced by detection of the transient absorption spectrum of the radical $\text{ZnTPPH}^{+\bullet}$. Comparison of the results from the first part of the work led to the conclusion that the interaction of metalloporphyrin ZnTPPH with graphene oxide is weaker than in the case of porphyrin TPPH.

The possibility of the photoinduced electron transfer process from TPPH and ZnTPPH porphyrin molecules to GO sheets led to hypothesis that the TPPH-GO and ZnTPPH-GO nanohybrids could be useful in solar energy conversion. However many attempts with different parameters were carried out, but no photocatalytic activity was demonstrated for these nanohybrids. This could be attributed to very efficient back electron transfer and thus no efficient charge separation in those systems. Further research is planned in the future to determine the factors influencing the rate and efficiency of back electron transfer in porphyrin/GO systems. The failure in the application of the studied hybrids in photocatalysis

resulted in a change in the direction of the research which was subsequently focused on how the preparation of the graphene oxide suspension by sonication could affect the efficiency of the photocatalytic hydrogen production.

The last part of the work presents the influence of the morphology of graphene oxide, i.e. size and thickness of the flakes, on the efficiency of photocatalytic hydrogen production. Despite the fact that it is well accepted that graphene-based materials have the potential to boost the efficiency of photocatalytic hydrogen systems, the link between morphological properties of graphene-based materials (size and thickness) and photocatalytic performances has not been explored yet. Since there was no prior study that focused on the GO size and thickness selection, it was unclear whether those parameters actually matter in photocatalytic hydrogen production. The goal of this work was to fill this gap. For the research, a system in which the sensitizer was eosin Y, the catalyst was cobalt sulfate, and the electron donor was triethanolamine was applied. Graphene oxide was added to the system to increase the efficiency of the photocatalytic process. First of all, it was demonstrated previously by the A. Lewandowska-Andralojc group (*J.Phys.Chem. C*, 2020, 124, 2747) that for the system EY and GO in the presence of triethanolamine efficient charge transfer from the EY to GO occurs and therefore significant enhancement for hydrogen production in the presence of GO is observed. Subsequently, it was of interest to verify the hypothesis that the morphology of the GO does matter for its photocatalytic activity. To explore this the isolated fractions of graphene oxide differing in the size and thickness of the flakes were characterized using an atomic force microscope and a scanning electron microscope, and then used in the photocatalytic reaction. Interestingly it was found that too long ultrasound treatment decreased hydrogen production by 40% which was related to the fragmentation of GO flakes. The photocatalytic system produced the highest amount of H₂ when graphene oxide occurs as monolayers and the efficiency becomes lower with the decrease of GO sheets size. These studies, for the first time, clearly indicate a relationship between the morphology of graphene material and the activity of the photocatalytic system. The findings indicate the importance of controlling and optimizing the sonication time of GO prior to preparation of GO-based materials for photocatalytic applications. Observed effect of the morphology of GO dispersions on photocatalytic efficiency could be employed for other 2D-material based composites with various potential application.

The research presented in the doctoral dissertation was focused on the synthesis and spectroscopic characterization of the porphyrin-graphene-oxide nanohybrids with the ultimate goal of the detection of the photoinduced electron transfer process from the singlet excited state of the porphyrin to the graphene oxide sheet. The studies showed that by modulation the pH,

which results in a change in the charge of the porphyrin molecule (protonation of the ring or substituents), it is possible to influence on the strength of the interaction of porphyrin with GO and the stability of the obtained material. The proper methodology of conducting meaningful emission experiments were demonstrated in the presence of graphene type materials including the choice of excitation wavelength and correction for GO absorption. It was also pointed out that the possibility to over-interpret the emission data with regard to intensity decrease being a proof of the electron transfer process between a dye and graphene. It was clearly shown that the decrease of the fluorescence intensity of the porphyrins in the presence of GO is solely attributed to the static quenching.

In addition, the research pointed to the importance of the optimization of the preparation of the graphene oxide suspension for photocatalytic research. Moreover, simple method based on UV-vis spectroscopy for monitoring efficiency of the exfoliation of the graphene oxide flakes in the aqueous suspension was demonstrated.

3 WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

[P1]

E. Gacka, A. Wójcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć
Noncovalent porphyrin–graphene oxide nanohybrids: The pH-dependent behavior
J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 6, 3368-3380

IF: 4,189 MNiSW: 140 Liczba cytowań (Scopus): 25

[P2]

E. Gacka, G. Burdziński, B. Marciniak, A. Kubas, A. Lewandowska-Andrałojć
Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid
Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, 13456-13466

IF: 3,430 MNiSW: 100 Liczba cytowań (Scopus): 12

[P3]

E. Gacka, Ł. Majchrzycki, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć
Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production
Sci. Rep, 2021, 11, 15969.

IF: 4,996 MNiSW: 140 Liczba cytowań (Scopus): 3

IF – współczynnik *Impact Factor* według listy Journal Citation Reports (JCR) z roku opublikowania .
MNiSW – punkty przyznane według listy załączonej do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 grudnia 2021 r.

ANALIZA BIBLIOMETRYCZNA:

Sumaryczny i średni współczynnik IF (JCR) publikacji wchodzących w skład rozprawy:
IF: 12,615, IF_{sr}= 4,205

Sumaryczne punkty MNiSW publikacji wchodzących w skład rozprawy: 380

Całkowita liczba cytowań (Scopus, na dzień 19.05.2023): 40

4 WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

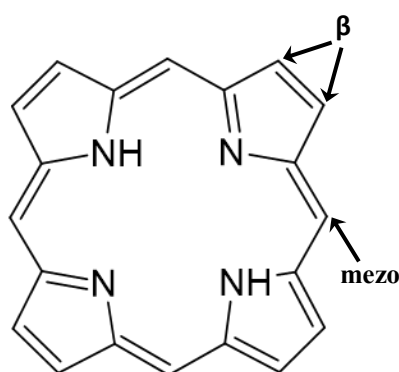
CCG	chemicznie konwertowany grafen (<i>ang. chemically converted graphene</i>)
CoTPP	<i>mezo</i> -tetrafenyloporfiryna kobaltu
EY	eozyrna Y
FOW	fotokatalityczne otrzymywanie wodoru
GO	tlenek grafenu (<i>ang. graphene oxide</i>)
GC	grafen karboksylowany (<i>ang. graphene carboxylate</i>)
RGO	zredukowany tlenek grafenu (<i>ang. reduced graphene oxide</i>)
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy (<i>ang. scanning electron microscope</i>)
TAPP	<i>mezo</i> -tetrakis[4-(trimetyloamino)fenylo]porfiryna
TCPP	<i>mezo</i> -tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryna
TCSPC	skorelowane w czasie zliczanie pojedynczych fotonów (<i>ang. time-correlated single photon counting</i>)
TEM	transmisyjny mikroskop elektronowy (<i>ang. transmission electron microscopy</i>)
TEOA	trietanoloamina
TMAP	tetra(p-toluenosulfonian) <i>mezo</i> -tetrakis[4-(trimetyloamino)fenylo]porfiryny
TMPyP	tetra(p-toluenosulfonian) <i>mezo</i> -tetrakis(1-metylo-4-pirydynio)porfiryny
TPP	<i>mezo</i> -tetrafenyloporfiryna
TPPH	<i>mezo</i> -tetra(4-hydroksyfenylo)porfiryna
TPPOH	5-(4-hydroksyfenylo)-10,15,20-tri-(p-fenylo)porfiryna
TPPOMe	<i>mezo</i> -tetra(4-metoksyfenylo)porfiryna
ZnTPPH	<i>mezo</i> -tetra(4-hydroksyfenylo)porfiryna cynku
ZnTMPyP	tetra(p-toluenosulfonian) <i>mezo</i> -tetrakis(1-metylo-4-pirydynio)porfiryny cynku
Zn TPyP	<i>mezo</i> -tetrakis(4-pirydylo)porfiryna cynku
ZnTPP	<i>mezo</i> -tetrafenyloporfiryna cynku

5 WPROWADZENIE

5.1 Barwniki

Barwniki to związki organiczne absorbujące promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym (380-750 nm), posiadające przynajmniej jeden chromofor i układ sprzężonych wiązań wielokrotnych.¹ Barwniki wykazujące dużą zdolność do absorpcji światła widzialnego, czyli charakteryzujące się wysokim molowym współczynnikiem absorpcji (około $100000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) oraz wykazujące zdolność do przeniesienia energii/elektronu są często wykorzystywane w fotokatalizie w roli sensybilizatora.²⁻⁸ Przykładami takich barwników są porfiryny i barwniki ksantenowe.

Porfiryny to grupa makrocyclicznych związków chemicznych o pochodzeniu naturalnym lub syntetycznym. Te pierwsze występują powszechnie w żywych organizmach, w których pełnią wiele istotnych ról w procesach biologicznych, m.in. wiązanie tlenu, metabolizm, czy udział w początkowych etapach fotosyntezy. Budowa porfiryn charakteryzuje się makrocyclicznym pierścieniem składającym się z czterech pierścieni pirolowych



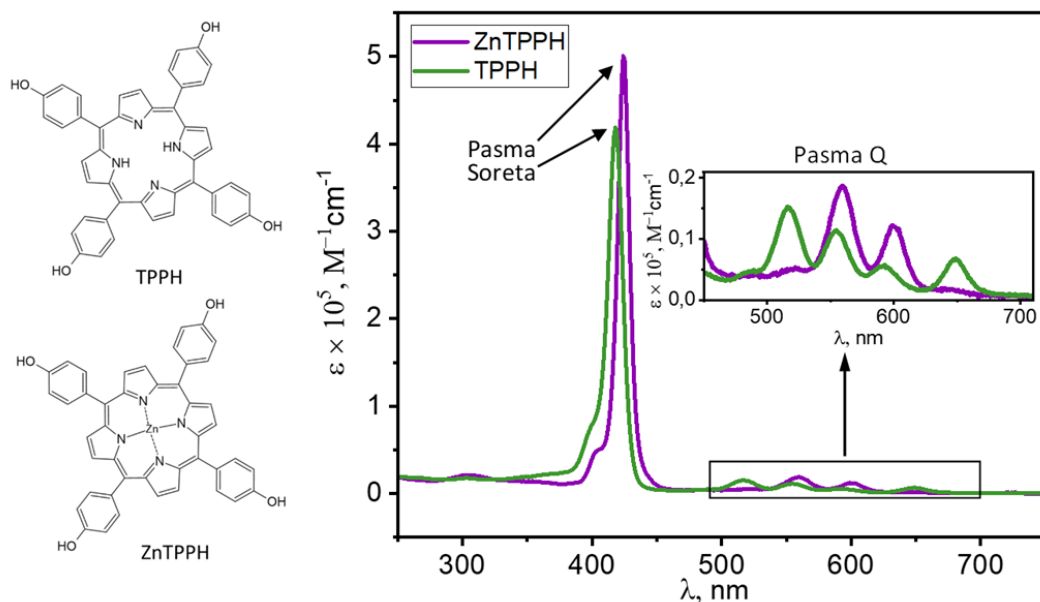
Rysunek 1. Struktura makrocyclu porfiryнового.

porfiryn.⁹⁻¹¹

połączonych mostkami metinowymi (Rys. 1). W jego skład wchodzi 22 elektrony π , z których 18 jest zdelokalizowanych tworząc pierścień aromatyczny. Pierścień ten może być modyfikowany przez wprowadzanie podstawników w pozycji β lub *mezo*. Możliwe jest również zastąpienie dwóch atomów wodoru grup imidowych atomem metalu, co prowadzi do powstania metaloporfiryny. Modyfikacje te mogą istotnie wpływać na właściwości fotofizyczne i fotochemiczne

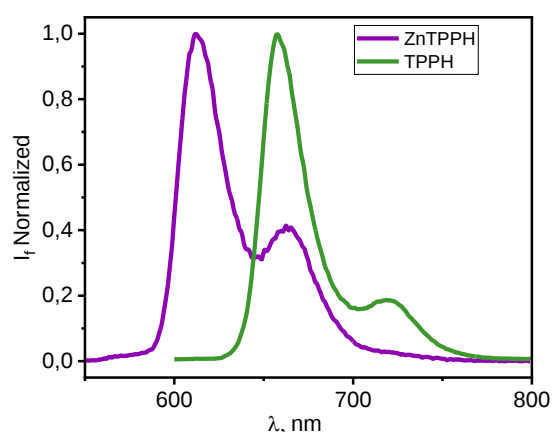
Porfiryny wykazują charakterystyczne widmo absorpcji w zakresie UV-Vis (Rys.2). Występuje w nim bardzo intensywne pasmo Soreta pojawiające się przy długościach fal od 400 do 440 nm, którego molowy współczynnik absorpcji może wynosić nawet kilkaset tysięcy $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pasma to odpowiada przejściu ze stanu podstawowego na drugi singletowy stan wzbudzony ($S_0 \rightarrow S_2$). Drugim rodzajem pasm są pasma Q w zakresie od 500 do 800 nm o mniejszej intensywności, które odpowiadają przejściu na pierwszy singletowy stan wzbudzony ($S_0 \rightarrow S_1$).¹² Liczba pasm Q zależy od symetrii cząsteczki i może wahać się od 1 do 4. Przykładowe porównanie widma porfiryny i jej metaloporfiryny zostało zilustrowane na

Rysunku 2. Widmo TPPH charakteryzuje się obecnością czterech pasm Q, natomiast wprowadzenie atomu cynku do pierścienia porfiryny skutkuje redukcją pasm Q do dwóch. Do zmiany liczby pasm Q może dojść również przez protonację atomów azotu w makrocyklu. Różnice w liczbie pasm Q wyjaśnia teoria Goutermana.¹³ Według niej liczba ta zależy od symetrii pierścienia porfiryнового, która to zmienia się wraz z wprowadzeniem do niego atomu metalu lub atomów wodoru.¹³



Rysunek 2. Wzory strukturalne porfiryń TPPH i ZnTPPH i ich widma UV-Vis (etanol-woda, 1:2 v/v).

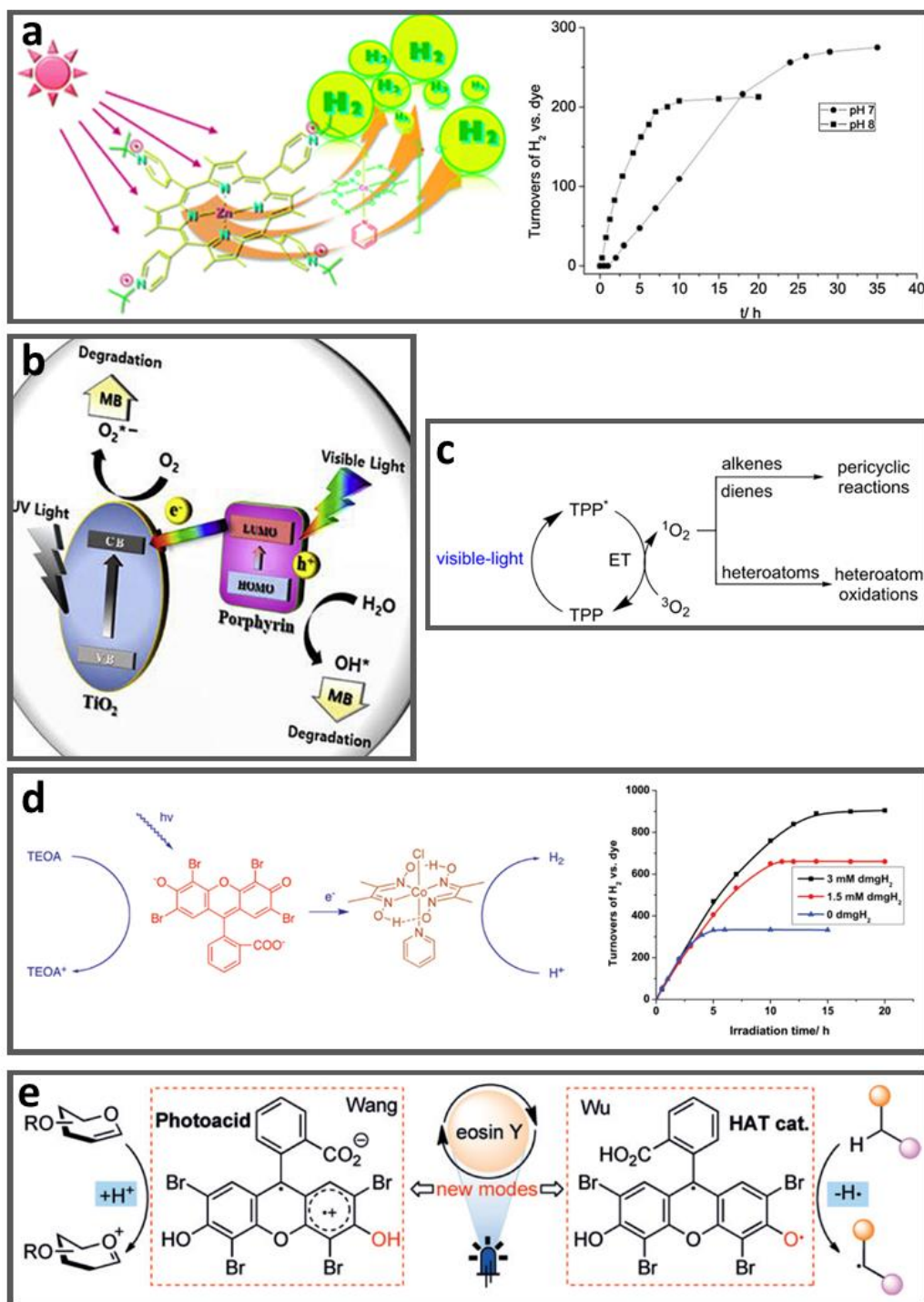
Widmo emisji fluorescencji porfiryń charakteryzuje się dwoma nierozdzielonymi pasmami Q(0,0) i Q(0,1) w regionie 600 – 800 nm (Rys. 3) związanymi z przejściem z najniższego poziom oscylacyjnego S_1 na dowolny poziom oscylacyjny stanu S_0 .^{12,14} Wydajność kwantowa fluorescencji metaloporfiryń jest niższa niż dla porfiryń, co związane jest z efektem ciężkiego atomu.^{15,16} Do dezaktywacji singletowego stanu wzbudzonego cząsteczek porfiryń dochodzi również przez wydajne przejście interkombinacyjne i utworzenie stanu trypletowego. Przykładowo dla tetrakis(hydroksyfenylo)porfiryń maksimum absorpcji przejściowej stanu trypletowego T_1 przypada na około 440 nm i około 480 nm dla jej metaloporfiryń cynku i magnezu.^{16,17}



Rysunek 3. Widma emisji fluorescencji porfiryny TPPH i metaloporfiryny ZnTPPH (etanol-woda, 1:2 v/v).

Porfiryny wykazują także właściwości oksydacyjno-redukcyjne, a ich stany wzbudzone mogą pełnić zarówno rolę utleniacza jak i reduktora.^{11,18-21} Na przykład, potencjał oksydacyjny tetrafenyloporfiryny (TPP) w stanie podstawowym i wzbudzonym trypletowym wynosi kolejno +1,03 V i -0,42 V (vs. SCE), co oznacza, że TPP w stanie wzbudzonym jest efektywniejszym donorem elektronu niż w stanie podstawowym. Natomiast wartości potencjałów redukcyjnych w stanie podstawowym i wzbudzonym trypletowym wynoszą odpowiednio -1,03 V i +0,42 V (vs.SCE) i wskazują, że TPP jest lepszym akceptorem elektronu w stanie wzbudzonym.^{21,22} Zdolności utleniające i redukujące porfiryn są wykorzystywane w procesach fotokatalitycznych.^{3,4,6,22-24}

Opisane właściwości porfiryn spowodowały, że są one szeroko badane pod kątem ich zastosowania w fotokatalizie. Zostały one wykorzystane jako sensybilizator w układach do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru, do fotodegradacji barwników organicznych będącymi zanieczyszczeniami wody i w redukcji CO₂.^{3,4,6,22-29} W pracy Lazarides i współpracowników skonstruowano wydajny układ składający się z cynkowej porfiryny [ZnTMPyP⁴⁺]Cl₄, katalizatora kobaltowego i donora elektronów, trietanolaminy do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru (Rys. 4a).²⁹ W pH 7 wydajność katalityczna tego układu była mniejsza niż w pH 8, ale układ wykazywał lepszą stabilność i w ciągu 20-godzinnej pracy wykonał 280 cykli. Natomiast Min i współpracownicy zsyntetyzowali i wykazali aktywność układów TiO₂-porfiryne do fotodegradacji błękitu metylenowego (Rys. 4b).²⁷ Cząsteczki porfiryn w wzbudzonym stanie trypletowym zdolne są również do generowania tlenu singletowego i reaktywnych form tlenu, dzięki czemu są stosowane w badaniach nad terapią fotodynamiczną, będącą metodą leczenia chorób nowotworowych, miażdżycy, czy

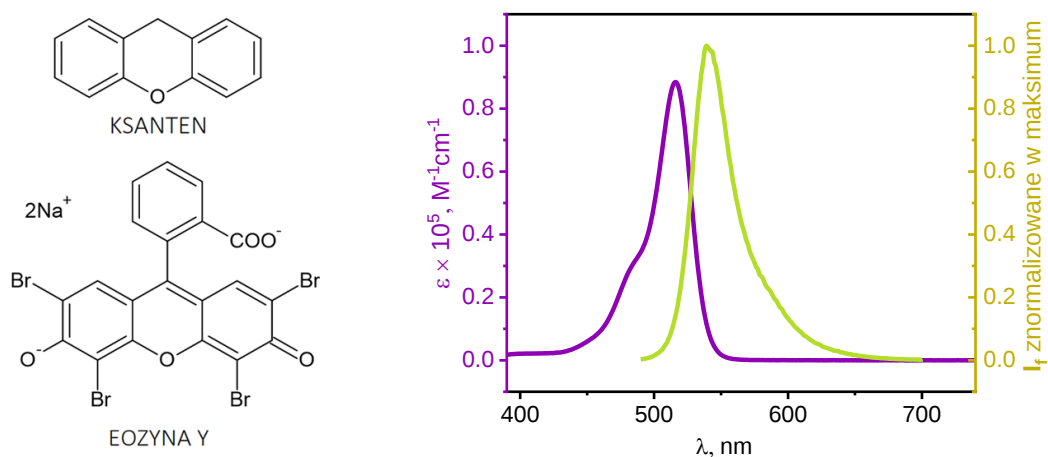


Rysunek 4. Przykłady zastosowania porfiryn i eozyny Y w układach fotokatalitycznych: **a.** fotokatalityczne otrzymywanie H_2 z udziałem porfiryny $[ZnTMPyP^{4+}]Cl_4$ i wykres przedstawiający wydajność tego procesu; na podstawie [29]; **b.** mechanizm fotodegradacji błękitu metylenowego przez układ porfiryna- TiO_2 , na podstawie [27]; prawa autorskie należą do Elsevier 2019; **c.** wykorzystanie porfiryny TPP w fotokatalizie organicznej: reakcje perycliczne i utlenianie heteroatomu, na podstawie [22]; **d.** fotokatalityczne otrzymywanie H_2 z udziałem eozyny Y i wykres przedstawiający wydajność tego procesu; na podstawie [41], prawa autorskie należą do American Chemical Society 2009; **e.** eozyna Y pełniąc rolę fotokwasu i katalizatora przeniesienia atomu wodoru w aktywacji wiązań C-H, na podstawie [42], prawa autorskie należą do Wiley 2018.

chorób bakteryjnych.³⁰⁻³² Ponadto, znajdują one swoje zastosowanie w fotokatalitycznej syntezie organicznej, m.in. w tworzeniu wiązań C-C, a także w syntezie wymagającej łagodnego utleniania, w reakcjach perycyklicznych, czy utlenianiu heteroatomu (Rys.4c), w których reagentem jest tlen singletowy.^{21,22} W literaturze przedmiotu pojawiają się również doniesienia, w których *mezo*-tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryna została wykorzystana do utworzenia fotoelektrochemicznego ogniwa biopaliwowego oraz do fotoredukcji ditlenku węgla do metanu.^{33,34}

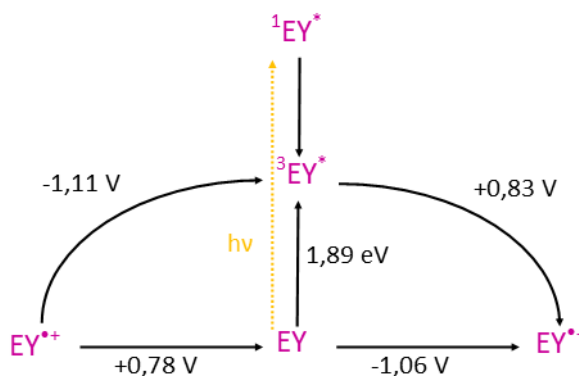
Barwniki ksantenowe to grupa związków chemicznych będących pochodną ksantenu, znanych ze swoich właściwości fluorescencyjnych. Ich reprezentantem jest eozyna Y, której wzór i widmo absorpcji przedstawione są na rysunku 5. Eozyna Y wykazuje absorpcję w zakresie widzialnym, a jej maksimum w wodzie przypada przy 516 nm ($\epsilon = 85300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Widmo fluorescencji charakteryzuje się maksimum emisji przy 541 nm, a czas życia fluorescencji wynosi 1,2 ns. Po wzbudzeniu singletowy stan wzbudzony ulega szybkiemu przejściu interkombinacyjnemu do stanu trypletowego T_1 , którego czas życia wynosi 24 μs .^{7,35-}

37



Rysunek 5. Wzór strukturalny ksantenu i eozyny Y oraz widmo absorpcji UV-Vis i widmo fluorescencji eozyny Y (H_2O).

Tak jak porfiryny, eozyna Y również wykazuje właściwości oksydacyjno-redukcyjne, a po wzbudzeniu jest efektywniejszym reduktorem i utleniaczem.⁷ Potencjały oksydacyjne i redukcyjne w stanie podstawowym i wzbudzonym przedstawiono na rysunku 6.



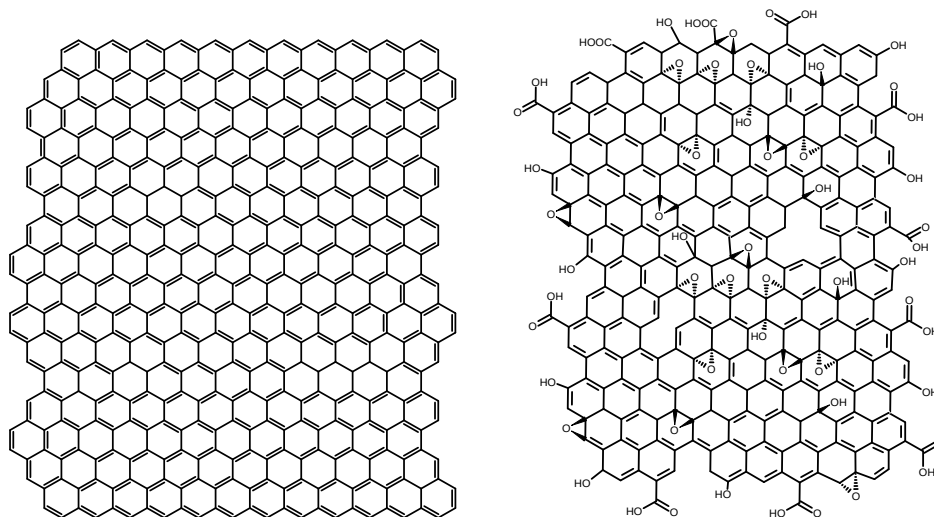
Rysunek 6. Różne formy eozyny Y i jej potencjały redox (vs SCE) w mieszaninie CH_3CN – H_2O (1:1, v/v) w stanie podstawowym i wzbudzonym.⁷

Właściwości eozyny Y również spowodowały jej szerokie badanie pod kątem zastosowania w układach fotokatalitycznych. Z jej udziałem jako sensybilizator utworzono wiele układów, w których zaobserwowano proces przeniesienia elektronu ze wzbudzonej cząsteczki EY, co wykorzystano, w różnych procesach katalitycznych, m.in. fotokatalitycznym otrzymywaniu wodoru.^{5,7,38-42} Lazarides i współpracownicy stworzyli homogeniczny układ do otrzymywania wodoru składający się z eozyny Y, kobaloksymu kobaltu jako katalizatora i trietanolaminy jako donora elektronów (Rys. 4d).⁴¹ Jego wydajność katalityczna podczas naświetlania światłem widzialnym wyniosła 100 cykli na godzinę. Natomiast na rysunku 4e przedstawiono jedno z możliwych zastosowań eozyny Y jako katalizatora reakcji fotoredoks, które zostało przebadane przez grupę Yan.⁴² Wykazano, że po wzbudzeniu światłem widzialnym eozyna Y może pełnić rolę zarówno fotokwasu, jak i katalizatora przeniesienia atomu wodoru w aktywacji glikali i wiązań C-H.

Ważnym etapem w procesach fotokatalitycznych jest proces przeniesienia elektronu z sensybilizatora na katalizator lub cząsteczkę utleniacza. Etap ten wpływa znacząco na wydajność układu fotokatalitycznego, dlatego istotne jest, aby zwiększyć jego efektywność. Można tego dokonać przez zastosowanie mediatora, którego zadaniem byłaby wydajna separacja ładunku ze wzbudzonego sensybilizatora i jego dalszy transport. Rolę mediatora może pełnić tlenek grafenu, ponieważ cechuje się dobrą mobilnością nośników ładunku, a jego struktura umożliwia funkcjonalizację.

5.2 Tlenek grafenu

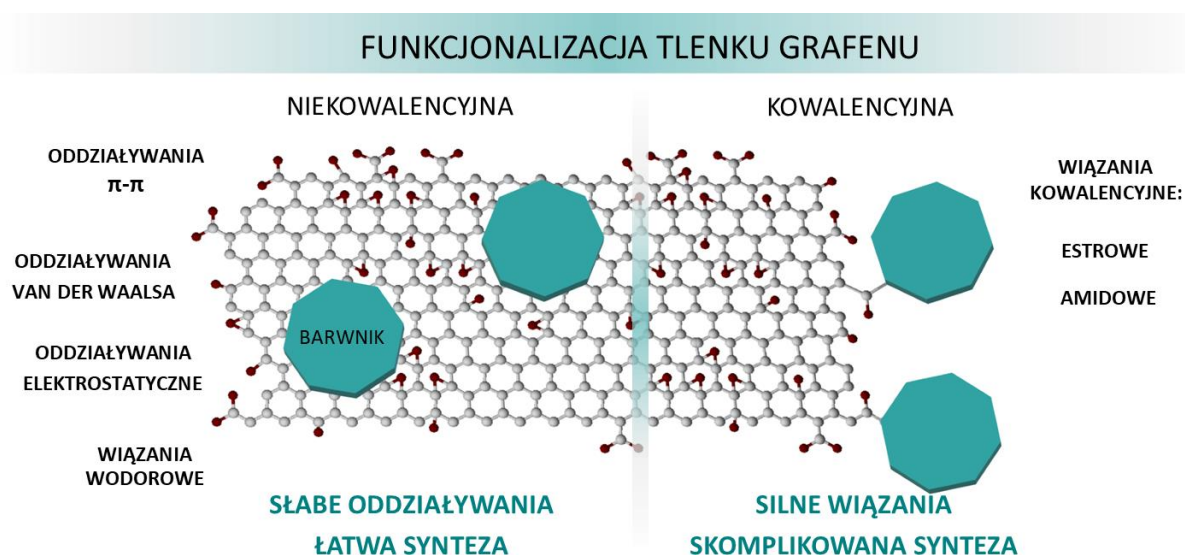
Po raz pierwszy pojedyncza warstwa grafenu została otrzymana w 2004 roku przez grupę profesora Geima.⁴³ Odkrycie unikalnych właściwości grafenu, takich jak wysoka przewodność ciepła i przewodność elektryczna, transparentność, wytrzymałość mechaniczna, czy wysoka mobilność nośników ładunku przyczyniło się do ogromnego zainteresowania tym materiałem i rozpoczęciem badań nad jego zastosowaniem w wielu dziedzinach nauki.⁴⁴



Rysunek 7. Struktura grafenu (po lewej) i tlenku grafenu (po prawej).

Grafen zbudowany jest z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 tworzących strukturę dwuwymiarową (Rys.7). Jest związkiem hydrofobowym, dlatego bardzo słabo zawiesza się w wodzie, co ogranicza jego zastosowanie w procesach wymagających obecności wody. Alternatywą dla niego jest jego pochodna, tlenek grafenu (GO), której synteza polega na utlenieniu i rozwarstwieniu grafitu. Najpopularniejszą metodą jego otrzymywania jest metoda Hummersa.⁴⁵ Produktem tej syntezy jest struktura zbudowana zarówno z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , jak i sp^3 , posiadająca grupy funkcyjne zawierające atomy tlenu: hydroksylowe, karboksylowe, epoksydowe, oraz mająca wiele defektów w porównaniu do idealnej struktury grafenu. Te różnice w strukturze między grafenem, a tlenkiem grafenu (Rys. 7) mają odzwierciedlenie we właściwościach tych dwóch materiałów. Dla przykładu, najwyższa mobilność ładunku zarejestrowana dla grafenu wynosi $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, natomiast dla tlenku grafenu waha się od 0,05 do $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴⁶⁻⁴⁸ Dla porównania mobilność elektronów dla dwóch dobrze znanych półprzewodników- krzemu i fosforku galu, wynosi kolejno ≤ 1400 i $\leq 180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{49,50} Z drugiej strony obecność grup tlenowych powoduje, że GO jest materiałem hydrofilowym dzięki czemu tworzy stabilne zawiesiny

wodne. Dodatkowo, w środowisku wodnym dochodzi do deprotonacji grup karboksylowych, co skutkuje powstaniem ujemnego ładunku na powierzchni arkusza GO.⁵¹ Tę właściwość tlenku grafenu można wykorzystać do jego niekowalencyjnej funkcjonalizacji chromoforami organicznymi, dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pojawiającymi się między komponentami. Istotną właściwością jest również jego warstwowa struktura, dzięki której GO może pełnić rolę platformy do osadzenia różnych składników układu. Wszystkie te cechy, sprawiają, że GO jest dobrym kandydatem do stosowania go w układach fotokatalitycznych w środowisku wodnym. Funkcjonalizacja tlenku grafenu barwnikami organicznymi daje możliwość syntezy nowego nanomateriału o pożądanych właściwościach. Do funkcjonalizacji może dojść przez połączenie tlenku grafenu w sposób kowalencyjny lub niekowalencyjny z drugim komponentem (Rys. 8).



Rysunek 8. Różnice między funkcjonalizacją niekowalencyjną, a kowalencyjną tlenku grafenu barwnikami.

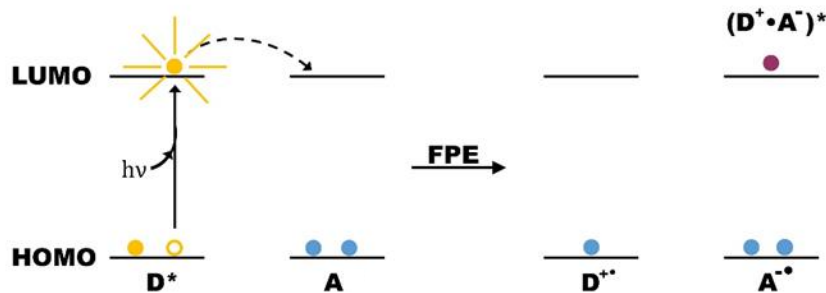
Funkcjonalizacja przez wiązanie kowalencyjne zachodzi poprzez wykorzystanie tlenowych grup funkcyjnych (karboksylowych, hydroksylowych, epoksydowych) w tlenku grafenu, które umożliwiają utworzenie wiązań estrowych czy amidowych. Funkcjonalizacja niekowalencyjna zachodzi dzięki oddziaływaniom van der Waalsa, oddziaływaniom elektrostatycznym dodatnio naładowanych cząsteczek z ujemnie naładowaną powierzchnią GO, oddziaływaniom π - π , czy wiązaniami wodorowym.⁵² Główną zaletą funkcjonalizacji niekowalencyjnej jest prosta synteza, ponieważ utworzenie nanohybrydy polega tylko na zmieszaniu zawiesiny tlenku grafenu z roztworem związku chemicznego.⁵³

5.3 Niekowalencyjne nanohybrydy tlenku grafenu z barwnikami

Tlenek grafenu dzięki swojej dużej powierzchni właściwej i zdolności do transportu nośników ładunku jest dobrym materiałem do zastosowania w fotokatalizie. Niestety absorbuje on tylko niewielką część światła słonecznego obejmującą głównie zakres UV.⁵⁴ Poszerzenie jego spektrum absorpcji jest możliwe przez jego funkcjonalizację barwnikami. Niekowalencyjne połączenie arkuszy tlenku grafenu z barwnikami prowadzi do utworzenia nanohybrydy o nowych właściwościach spektroskopowych. Oddziaływanie powierzchni GO z cząsteczkami barwnika wpływa na strukturę elektronową barwnika i zmienia drogę dezaktywacji jego stanu wzbudzonego. Najbardziej pożądaną drogą dezaktywacji stanu wzbudzonego barwnika w nanohybrydach jest fotoindukowane przeniesienie elektronu (FPE), które jest kluczowe w kontekście jej zastosowania w fotokatalizie. Badania nad poznaniem drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego barwnika przed i po połączeniu z tlenkiem grafenu, jak i próba zaobserwowania procesu FPE w nanohybrydzie są niezbędne do scharakteryzowania nowego nanomateriału i zdefiniowania jego potencjalnego zastosowania. Badania te obejmują szeroki zakres pomiarów, wykorzystujących stacjonarną i czasowo-rozdzielczą spektroskopię absorpcyjną i emisyjną. Jednak przeprowadzenie tych pomiarów jest czasochłonne i wymaga specjalistycznej aparatury. Ze względu na te trudności, w literaturze brakuje szczegółowych badań uwzględniających, na przykład rozróżnienie rodzaju wygaszania stanu wzbudzonego chromoforu (dynamiczne/statyczne) przez tlenek grafenu. Ponadto, czasowo-rozdzielcze pomiary emisji, takie jak skorelowane w czasie zliczanie pojedynczych fotonów (TCSPC), oraz nanosekundowe i femtosekundowe pomiary absorpcji przejściowej również nie zostały dostatecznie zbadane. W związku z tym, istnieje potrzeba przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań, które uwzględnią te aspekty. Takie badania są niezwykle ważne dla lepszego zrozumienia właściwości hybryd porfiryna/tlenku grafenu i mogą przyczynić się do rozwinięcia ich potencjalnych zastosowań.

5.3.1 Fotoindukowane przeniesienie elektronu

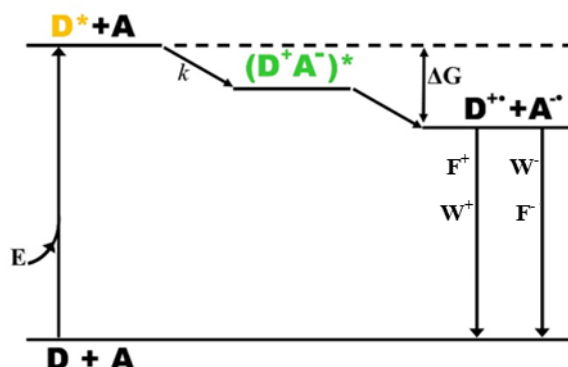
Jednym z mechanizmów wygaszania stanu wzbudzonego chromoforu jest fotoindukowane przeniesienie elektronu (FPE). Podczas tego procesu powstaje kompleks między donorem elektronu D, a akceptorem elektronu A, uzyskując parę D^+A^- (Rys. 9). Ten utworzony kompleks typu *charge-transfer* (z przeniesieniem ładunku) może wrócić do stanu podstawowego bez emisji fotonu, ale w niektórych przypadkach można zaobserwować emisję ekscypleksową.⁵⁵



Rysunek 9. Proces fotoindukowanego przeniesienia elektronu na orbitalach molekularnych.⁵⁵

Powyższa definicja FPE może być trochę myląca, ponieważ wzbudzony fluorofor może być zarówno donorem jak i akceptorem elektronu, a kierunek przeniesienia elektronu zależy od potencjału oksydacyjnego i potencjału redukcyjnego fluorofora oraz wygaszacza w stanie podstawowym i wzbudzonym.⁵⁵

W niniejszej pracy doktorskiej badano układy barwnik/tlenek grafenu, w których wzbudzony barwnik (fluorofor) jest potencjalnym donorem elektronu, dlatego kolejne rozważania będą dotyczyły tego przypadku.



Rysunek 10. Diagram energetyczny procesu FPE, F-fluorofor, W-wygaszczacz.⁵⁵

Rysunek 10 przedstawia diagram energetyczny procesu FPE. Po wzbudzeniu donora zachodzi przeniesienie elektronu na akceptor ze stałą szybkości k i utworzenie kompleksu typu *charge-transfer* $[D^+A^{\cdot-}]^*$. Następnie dochodzi do separacji ładunku i utworzenia pary jonorodników $D^{\cdot+}$ i $A^{\cdot-}$. Proces ten jest możliwy, gdy zmiana entalpii swobodnej (ΔG) jest mniejsza od zera, czyli pojawia się termodynamiczna siła napędowa tego procesu. Przedstawia ją równanie Rehma-Wellera:

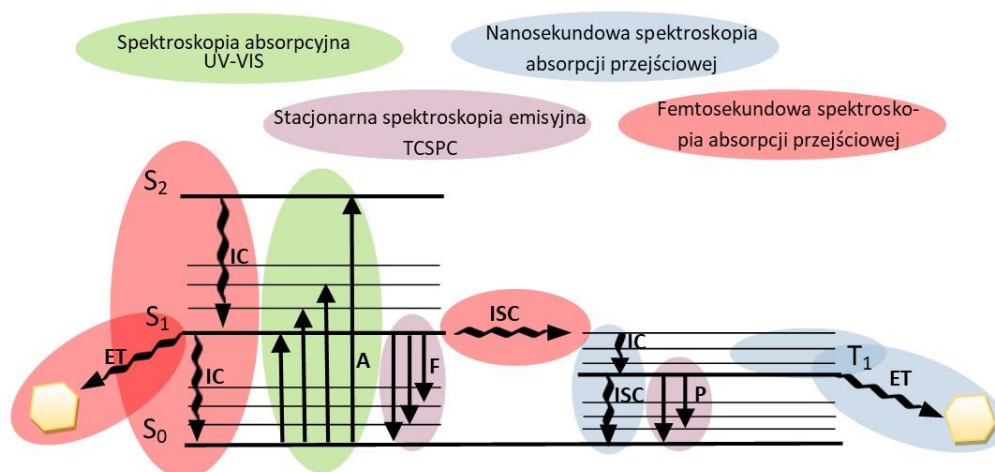
$$\Delta G = E(D/D^+) - E(A^{\cdot-}/A) - E_{00} - \frac{e^2}{\epsilon d} \quad (1)$$

gdzie $E(D/D^+)$ to potencjał oksydacyjny donora, $E(A^-/A)$ to potencjał redukcyjny akceptora i E_{00} to energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ fluorofora. Ostatni człon równania przedstawia kulombowską energię przyciągania między parą jonów powstałą po przeniesieniu elektronu (ϵ – stała dielektryczna rozpuszczalnika, d – odległość między jonami).⁵⁵ Równanie to jest wykorzystywane do przewidywania czy fotoindukowane przeniesienie elektronu jest termodynamicznie możliwe dla badanej pary donor-akceptor.

5.3.2 Metody spektroskopowe do charakterystyki nanohybryd barwnik-tlenek grafenu

Poniżej przedstawiono metody spektroskopowe (stacjonarne i czasowo-rozdzielcze) stosowane w celu scharakteryzowania oddziaływania cząsteczek barwnika w stanie podstawowym i wzbudzonym z arkuszem tlenku grafenu i które zostały wykorzystane w niniejszej pracy doktorskiej.

Według diagramu Jabłońskiego cząsteczka po zaabsorbowaniu promieniowania elektromagnetycznego przechodzi z podstawowego stanu elektronowego S_0 do wyższego stanu wzbudzonego S_1 , S_2 , itd. Cząsteczka może oddać nadmiar energii w wyniku różnych procesów dezaktywacyjnych, które dzielimy na procesy bezpromieniste: konwersja wewnętrzna (IC) i przejście międzysystemowe (ISC) oraz promieniste: fluorescencja (F) i fosforescencja (P). Może również dojść do przeniesienia energii lub elektronu na cząsteczkę innego rodzaju obecną w układzie, na tzw. wygaszacz. Wszystkie te procesy można obserwować i scharakteryzować dzięki stacjonarnym i czasowo-rozdzielczym metodom spektroskopowym, co przedstawia schematycznie rysunek 11. Z pomocą spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis możliwa jest charakterystyka stanu podstawowego oraz określenie wartości energii potrzebnych do wzbudzenia cząsteczki. Zbadanie fluorescencji i fosforescencji umożliwia spektroskopia emisyjna, a dokładne czasy życia emisji można otrzymać z pomocą skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów (TCSPC). Stan trypletowy związku/materiału można scharakteryzować za pomocą nanosekundowej spektroskopii absorpcji przejściowej. Natomiast femtosekundowa spektroskopia absorpcji przejściowej pozwala na obserwację singletowego stanu wzbudzonego, uzyskanie czasu zaniku tego stanu, a także zaobserwowanie przejścia interkombinacyjnego do stanu trypletowego, czy produktów przeniesienia elektronu (kationorodnika, anionorodnika).



Rysunek 11. Diagram Jabłońskiego z oznaczonymi technikami spektroskopowymi umożliwiającymi charakterystykę stanu podstawowego i wzbudzonego cząsteczki oraz procesów dezaktywujących stan wzbudzony.

SPEKTROSKOPIA ABSORPCYJNA UV-VIS

Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis jest rodzajem spektroskopii stacjonarnej, w której wykorzystuje się światło w zakresie UV 10-380 nm i w zakresie widzialnym 380-800 nm w celu otrzymania widma absorpcji badanej próbki. Jego interpretacja opiera się na prawie Lamberta-Beera, którego jedno ze sformułowań brzmi:

Absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia składnika w roztworze i grubości warstwy absorbującej.

$$A = \epsilon cl \quad (2)$$

A - absorbancja

ϵ - współczynnik absorpcji [$\text{dm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$]

c - stężenie składnika [$\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$]

l - grubość warstwy absorbującej [cm]

W pomiarach mieszaniny wieloskładnikowej stosuje się również prawo addytywności absorpcji, które mówi, że absorbancja takiego układu (A) jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników (A_1, A_2, A_n). Prawo to jest prawdziwe, gdy składniki nie oddziałują ze sobą.⁵⁶

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad (3)$$

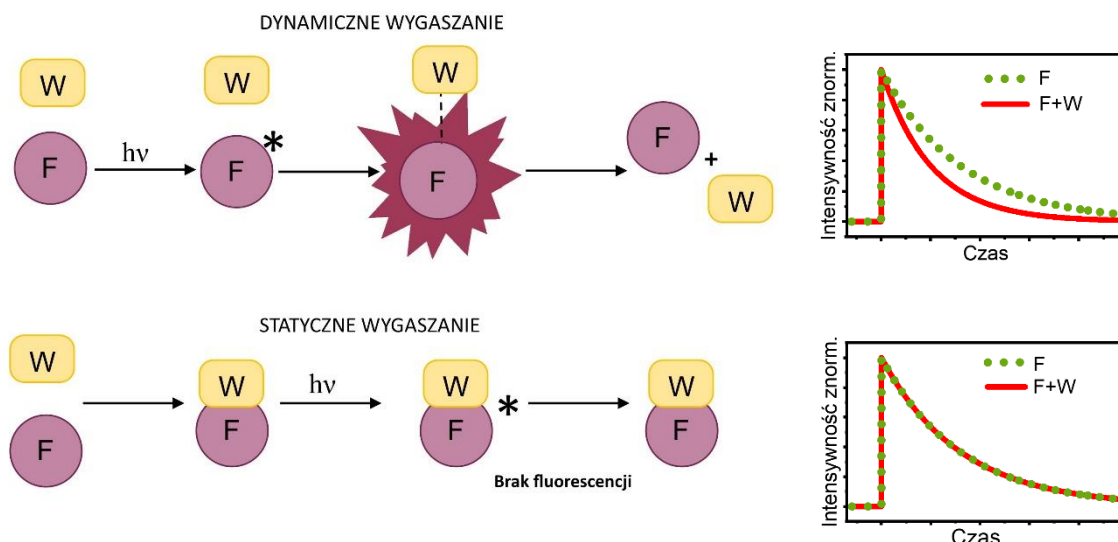
Widmo absorpcji jest zależnością absorbancji od długości fali i przedstawia pasma absorpcji charakterystyczne dla badanego składnika, ponieważ fala elektromagnetyczna zostaje zaabsorbowana przez próbkę, gdy energia zaabsorbowanego fotonu odpowiada różnicy

między energią stanu wzbudzonego i podstawowego elektronu. Padająca na próbkę wiązka światła może również ulec rozproszeniu, co skutkuje zmniejszeniem ilości promieniowania docierającego do detektora. Jest to charakterystyczne zjawisko dla roztworów koloidalnych i zawiesin, których przedstawicielem jest zawiesina tlenku grafenu.

SPEKTROSKOPIA EMISYJNA - FLUORESCENCJA

Spektroskopia fluorescencyjna to rodzaj spektroskopii, której pomiar polega na wzbudzeniu próbki promieniowaniem elektromagnetycznym o zadanej długości fali, a następnie zmierzeniu intensywności wyemitowanego promieniowania. W wyniku pomiaru otrzymuje się widmo fluorescencji. Fluorescencja jest przejściem promienistym, która w większości przypadków zachodzi z najniższego poziomu wzbudzonego S_1 na dowolny poziom oscylacyjny stanu podstawowego S_0 , a czas życia fluorescencji waha się między 10^{-7} - 10^{-9} s.

Wydajność procesu fluorescencji może zostać obniżona w wyniku procesu wygaszania. Wyróżnia się dwa mechanizmy wygaszania fluorescencji: dynamiczne i statyczne, przedstawione schematycznie na rysunku 12. Pierwszy z nich zachodzi w wyniku oddziaływania wzbudzonej cząsteczki emitera z wygaszaczem. Drugi mechanizm polega na oddziaływaniu wygaszacza i cząsteczki emitera już w stanie podstawowym i utworzeniu nieemitującego indywiduum. Oba procesy wygaszania prowadzą do obniżenia intensywności fluorescencji, a ich rozróżnienie możliwe jest, między innymi dzięki pomiarom czasów życia fluorescencji przed i po dodaniu wygaszacza do układu. W przypadku wygaszania dynamicznego obserwuje się skracanie czasu życia fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia wygaszacza. Natomiast podczas wygaszania statycznego czas ten będzie cały czas taki sam, niezależnie od stężenia wygaszacza, ponieważ badany czas życia fluorescencji pochodzi od emitujących cząsteczek, które nie połączyły się z wygaszaczem przed wzbudzeniem. W momencie gdy stężenie wygaszacza będzie tak wysokie, że wszystkie cząsteczki fluorofora utworzą z nim niefluoryzujący kompleks w stanie podstawowym, emisja zostanie wygaszona całkowicie.



Rysunek 12. Schemat przedstawiający mechanizm wygaszania dynamicznego i statycznego oraz wykresy ukazujące czasy życia fluorescencji w obecności lub braku wygaszacza w zależności od rodzaju wygaszania (F-fluorofor, W-wygaszacz).

Do badań czasu życia fluorescencji wykorzystuje się czasowo-rozdzielczą metodę skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów (ang. *Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC*), która polega na pomiarze czasu od wygenerowania impulsu wzbudzającego do dotarcia do detektora pierwszego wyemitowanego przez próbkę fotonu. Pomiar powtarzany jest wielokrotnie, w wyniku czego otrzymuje się krzywą zaniku, czyli zależność liczby fotonów od czasu. Należy wziąć pod uwagę, że otrzymany wynik jest sumą właściwości emitujących badanej próbki oraz funkcji odpowiedzi aparatury (ang. *Instrument Response Function, IRF*). Aby poznać wartość funkcji IRF należy wykonać pomiar z użyciem próbki rozpraszającej światło, która nie wykazuje fluorescencji, na przykład koloidalna krzemionka, tzw. Ludox, a zarejestrowana dla niej krzywa jest następnie uwzględniana podczas dopasowywania funkcji eksponencjalnej do zaniku fluorescencji badanej próbki, z której wyznaczany jest czas życia emisji.⁵⁵

ZASADY POMIARÓW FLUORESCENCJI NANOHYBRYD

W pracach przedstawiających badania nad fluorescencją nanohybrzyd zawierających barwnik często pojawiają się nieprawidłowości w wykonaniu pomiaru, jak i analizie danych. Zasady przeprowadzania pomiarów emisyjnych dla układów hybrydowych opisane zostały w *Viewpoint* A. Lewandowskiej-Andrałój i B. Marciniaka „Five Major Sins in Fluorescence Spectroscopy of Light-Harvesting Hybrid Materials”.⁵⁷ Badania spektroskopowe nad nanohybrydą TPPH-GO stanowiły jedną z inspiracji do napisania tej pracy i zostały odpowiednio zacytowane w jej treści.

Najczęściej popełniane „grzechy” to:

1. Brak wiedzy o podstawowych fotofizycznych właściwościach badanego materiału.
2. Niewłaściwy wybór długości fali wzbudzenia.
3. Zaniedbanie efektu filtru wewnętrznego I i II rodzaju.
4. Błąd techniczny w wykrywaniu zjawiska up-konwersji.
5. Nierozważenie występowania różnych możliwości mechanizmów wygaszania (dynamiczne vs statyczne).

Aby uniknąć przedstawionych „grzechów”, podczas pomiarów fluorescencji nanohybryd TPPH-GO i ZnTPPH-GO wykonano następujące czynności:

- Pomiary widm absorpcji i fluorescencji roztworu porfiry i zawiesiny tlenku grafenu przed ich połączeniem.
- Zastosowanie absorbancji poniżej wartości 0,1 dla długości fali wzbudzenia podczas pomiarów fluorescencji.
- Sprawdzenie czy próbka nie posiada fluoryzujących zanieczyszczeń przez porównanie widma absorpcji z widmem wzbudzenia fluorescencji.
- Wybór długości fali wzbudzenia w punkcie izobestycznym, aby zniwelować błąd związany ze zmianą ilości promieniowania zaabsorbowanego przez cząsteczki porfiry wraz ze wzrostem stężenia tlenku grafenu.
- Zastosowanie korekcji na efekt filtru wewnętrznego I rodzaju z wykorzystaniem równania:

$$I_f^{kor} = I_f^{obs} \frac{A_{F+W}}{A_W} \left(\frac{1-10^{-A_F}}{1-10^{-A_{F+W}}} \right) \quad (4)$$

I_f^{kor} – intensywność fluorescencji po korekcji

I_f^{obs} – obserwowana intensywność fluorescencji

A_{F+W}, A_W, A_F – absorbancja przy długości fali wzbudzenia kolejno: mieszaniny fluorofora i wygaszacza, samego wygaszacza i samego fluoroforu

Efekt filtru wewnętrznego II rodzaju był zanedbywalnie mały.

- Zbadanie mechanizmu wygaszania fluorescencji przez połączenie stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych pomiarów emisji.

SPEKTROSKOPIA ABSORPCJI PRZEJŚCIOWEJ

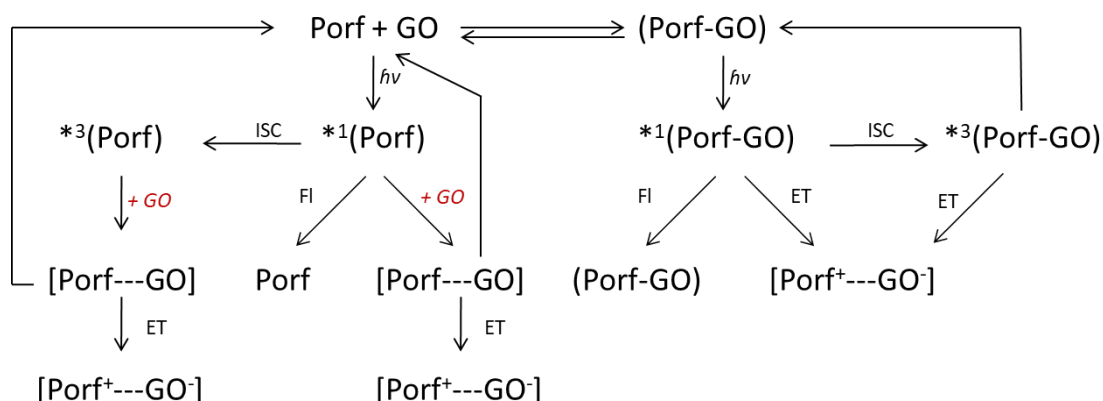
Spektroskopia absorpcji przejściowej jest metodą czasowo-rozdzielczą, która umożliwia charakterystykę stanu wzbudzonego chromoforu i obserwację zmian absorpcji w czasie w skali od pikosekund do milisekund. Jest to technika polegająca na wzbudzeniu próbki impulsem światła o zadanej długości fali, po którym z odpowiednim opóźnieniem generowany jest drugi impuls światła białego sondujący zmiany wywołane przez światło wzbudzające. Podczas pomiaru generowane jest widmo absorpcji przejściowej ΔA , które jest różnicą ilości światła zaabsorbowanego przez próbkę po wzbudzeniu (A) i ilości światła zaabsorbowanego przed jej wzbudzeniem (A_0): $\Delta A = A - A_0$. Dzięki temu, że widmo absorpcji przejściowej jest rejestrowane dla różnych czasów opóźnienia między dwoma impulsami, możliwa jest obserwacja zmian widma w czasie i uzyskanie profilu czasowego ΔA dla danej długości fali.⁵⁸

W niniejszej pracy stosowano dwa typy absorpcji przejściowej: nanosekundową i femtosekundową, różniące się skalą czasową, co w konsekwencji generuje ich odmienne zastosowanie. Nanosekundowa fotoliza błyskowa umożliwia zarejestrowanie profilu czasowego w skali od kilku nanosekund do milisekund, dzięki czemu przydatna jest w analizie stanu trypletowego, procesu przeniesienia energii/elektronu, czy wygenerowanych rodników. Natomiast przy zastosowaniu femtosekundowej absorpcji przejściowej monitoruje się procesy na skali od ułamka pikosekund do kilku nanosekund, co umożliwia między innymi charakterystykę singletowego stanu wzbudzonego, obserwację procesu przeniesienia elektronu lub/i protonu, procesu izomeryzacji i przejścia interkombinacyjnego.⁵⁹

5.3.3 Drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego w układzie porfiryna/GO

W niniejszej pracy przeprowadzono badania nad nanohybrydami porfiryna/tlenek grafenu. Rysunek 13 przedstawia możliwe drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczki porfiryny (Porf) w obecności arkuszy tlenku grafenu (GO). W wyniku dodania GO do roztworu porfiryny pojawia się między tymi indywiduami oddziaływanie, a wielkość jego siły wpływa na ustalenie się stanu równowagi. Jeśli występują silne oddziaływania to stan równowagi będzie przesunięty w stronę tworzenia nanohybrydy (Porf-GO), a słabe oddziaływania lub ich brak spowoduje przesunięcie równowagi w stronę substratów. W zależności od siły oddziaływania oraz stosowanych stężeń, w mieszaninie mogą być obecne zarówno arkusze tlenku grafenu z zaadsorbowanymi cząsteczkami porfiryny, jak i cząsteczki niezaadsorbowanej porfiryny

wraz z wolnymi arkuszami tlenku grafenu. Wszystkie te indywidua należy wziąć pod uwagę podczas analizy dróg dezaktywacji stanu wzbudzonego porfiryny.



Rysunek 13. Najważniejsze możliwe drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczki porfiryny w obecności arkuszy tlenku grafenu.

Po zaabsorbowaniu promieniowania elektromagnetycznego przez mieszaninę, możliwe są następujące procesy:

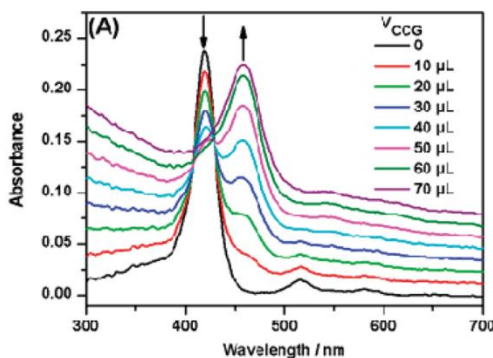
- 1) wzbudzenie wolnych cząsteczek Porf do singletowego stanu wzbudzonego $*^1(\text{Porf})$ i przejście do stanu podstawowego poprzez oddanie energii w procesie fluorescencji bez oddziaływania z GO.
- 2) wzbudzenie wolnych cząsteczek Porf do singletowego stanu wzbudzonego $*^1(\text{Porf})$, wystąpienie przejścia interkombinacyjnego do stanu trypletowego $*^3(\text{Porf})$ i oddziaływanie tego stanu z GO. Następnie przeniesienie elektronu z Porf na GO i utworzenie pary jonorodników $[\text{Porf}^+ \text{---} \text{GO}^-]$ lub relaksacja i powrót do stanu podstawowego.
- 3) wzbudzenie wolnych cząsteczek Porf do singletowego stanu wzbudzonego $*^1(\text{Porf})$, który jest wygaszany dynamicznie przez GO w wyniku przeniesienia elektronu z Porf na GO i utworzenie pary jonorodników $[\text{Porf}^+ \text{---} \text{GO}^-]$.
- 4) wzbudzenie hybrydy (Porf-GO) do singletowego stanu wzbudzonego $*^1(\text{Porf-GO})$ i przejście do stanu podstawowego w procesie fluorescencji.
- 5) wzbudzenie hybrydy (Porf-GO) do singletowego stanu wzbudzonego $*^1(\text{Porf-GO})$ i przeniesienie elektronu z cząsteczki Porf na arkusz GO z utworzeniem pary jonorodników $[\text{Porf}^+ \text{---} \text{GO}^-]$.
- 6) wzbudzenie hybrydy (Porf-GO) do singletowego stanu wzbudzonego $*^1(\text{Porf-GO})$, wystąpienie przejścia interkombinacyjnego do stanu trypletowego $*^3(\text{Porf-GO})$

i przeniesienie elektronu z utworzeniem pary jonorodników [Porf⁺---GO⁻] lub relaksacja i powrót do stanu podstawowego.

Badania metodami spektroskopowymi umożliwiają poznanie zachodzących dróg dezaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczek porfiryny w obecności arkuszy tlenku grafenu ze szczególnym uwzględnieniem występowania fotoindukowanego przeniesienia elektronu.

5.3.4 Literaturowy przegląd badań spektroskopowych niekowalencyjnych nanohybrid porfiryne/ materiał grafenowy

Standardowym pomiarem wykonywanym przy badaniu oddziaływania porfiryn z materiałem grafenowym jest obserwowanie zmian zachodzących w widmie absorpcji UV-Vis roztworu porfiryny przy stopniowym dodawaniu do niego materiału grafenowego.⁶⁰⁻⁶⁹ Takie miareczkowanie umożliwia monitorowanie pojawiających się oddziaływań między porfiryne w stanie podstawowym, a powierzchnią materiału grafenowego. Często obserwowanym zjawiskiem podczas zwiększania stężenia materiału grafenowego w roztworze porfiryny jest stopniowe zmniejszanie się intensywności pasma Soreta i wybudowywanie się nowego pasma, przesuniętego batochromowo względem pierwotnego pasma Soreta. Obserwuje się również zmiany w liczbie pasm Q lub/i ich przesunięcia.

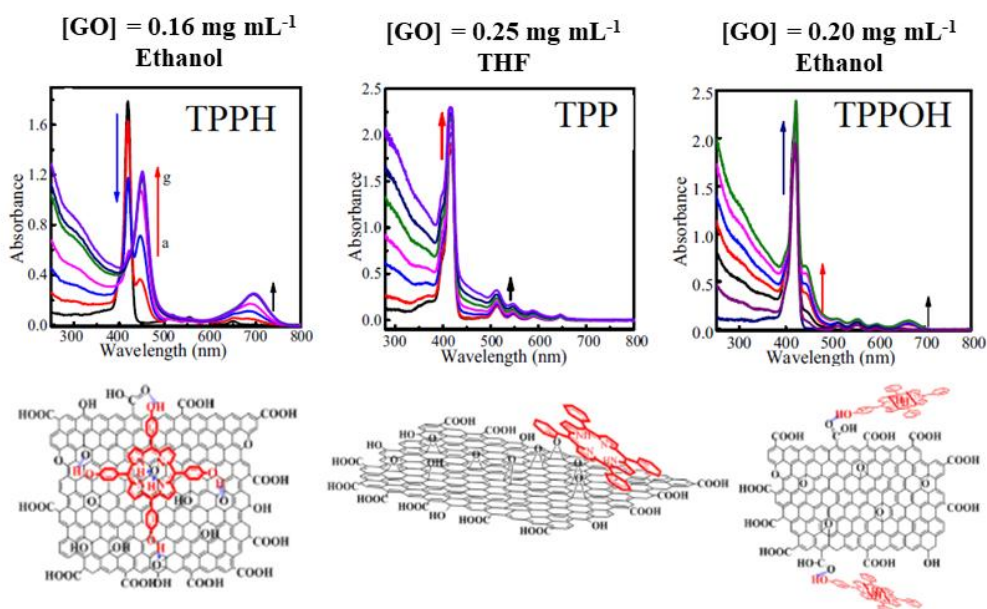


Rysunek 14. Widma absorpcji zarejestrowane podczas miareczkowania TMPyP przez CCG. Na podstawie [60]. Prawa autorskie należą do American Chemical 2009.

W 2009 roku grupa Xu jako pierwsza opublikowała badania nad niekowalencyjną nanohybridą z porfiryne TMPyP i materiałem grafenowym typu CCG (*ang. chemically converted graphene*) które obejmowały badanie widm UV-Vis roztworów o stałym stężeniu porfiryny TMPyP i zwiększającym się stężeniu CCG.⁶⁰ Stopniowe dodawanie zawiesiny CCG do roztworu TMPyP powodowało zmniejszanie się intensywności pasma Soreta 421 nm z jednoczesnym wybudowaniem się nowego pasma przy 458 nm (Rys. 14). Zaobserwowano również pojawienie się punktu izobestycznego przy 429 nm. Na podstawie tych zmian

wykazano, że porfiryne TMPyP oddziałuje z CCG w stanie podstawowym i dochodzi do utworzenia kompleksu, dzięki obecności oddziaływań π - π i elektrostatycznych. Duże przesunięcie batochromowe (37 nm) pasma Soreta świadczy o zmianie zachodzącej w strukturze elektronowej porfiryne, która w pracy jest zinterpretowana wypłaszczeniem się struktury porfiryne w skutek adsorpcji na arkuszu CCG.⁶⁰

Oprócz potwierdzenia obecności oddziaływania między porfiryną, a materiałem grafenowym, przeprowadzanie miareczkowania jest też metodą na porównanie siły oddziaływania występującej między tymi dwoma indywiduami. W pracy Ge i współpracowników przeprowadzono pomiary absorpcji UV-Vis dla trzech porfiryn: TPPH, TPP, TPPOH podczas miareczkowania ich roztworów tlenkiem grafenu (Rys. 15).⁶⁵

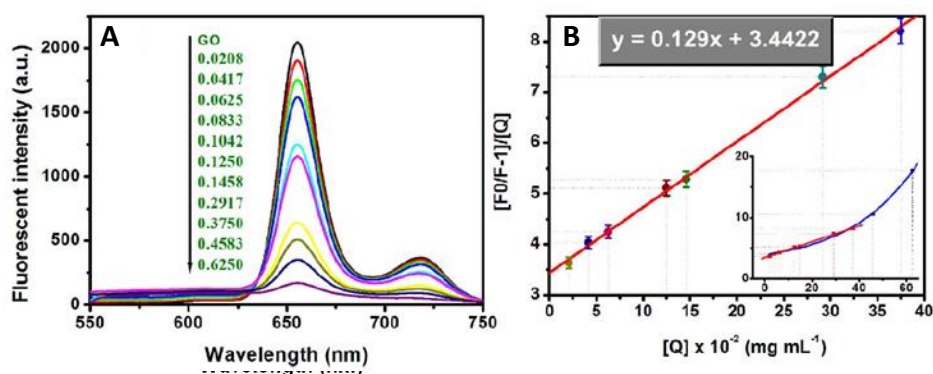


Rysunek 15. Widma absorpcji zarejestrowane podczas miareczkowania TPPH, TPP i TPPOH tlenkiem grafenu oraz struktury nanohybryd GO/TPPH, GO/TPP i GO/TPPOH. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [65]. Prawa autorskie należą do Elsevier 2015.

Przez porównanie intensywności zmian zachodzących w widmie porfiryn po dodaniu tej samej ilości GO, określono siłę oddziaływania porfiryne z GO w kolejności: GO/TPPH > GO/TPPOH > GO/TPP.

Kolejnym powszechnie stosowanym badaniem w przypadku nanohybryd jest stacjonarna spektroskopia emisyjna. Pomiary emisji przeprowadzane są przy stopniowym zwiększaniu stężeniu materiału grafenowego w roztworze porfiryne i umożliwiają badanie oddziaływania materiału grafenowego z wzbudzoną cząsteczką porfiryne.⁶⁰⁻⁶⁹ Najczęściej obserwuje się wygaszanie fluorescencji porfiryne w obecności materiału grafenowego, co

świadczy o obecności oddziaływania między tymi indywiduami (Rys. 16 A). Wygaszanie to powszechnie przypisuje się procesowi przeniesienia energii lub elektronu ze wzbudzonej cząsteczki fluoroforu na wygaszacz, czyli materiał grafenowy.⁶⁰⁻⁶⁹ Pomiar widm emisyjnych jest łatwy do przeprowadzenia i wymaga użycia spektrofluorymetru, który jest powszechnie dostępny w większości laboratoriów. Podczas przeprowadzania pomiarów należy przestrzegać zasad opisanych w rozdziale 5.3.2, które niestety często są zaniedbywane. W pracy Zhu i współpracowników przedstawiono wyniki miareczkowania porfiryry TPPH zredukowanym tlenkiem grafenu RGO.⁶² Intensywność fluorescencji TPPH malała wraz ze wzrostem stężenia RGO, co wskazywałoby na wygaszanie emisji przez arkusze zredukowanego tlenu grafenu i obecność oddziaływania między wzbudzonymi cząsteczkami TPPH, a RGO. Niestety autorzy pracy jako długość fali wzbudzenia wybrali 420 nm, przy której występuje maksimum absorpcji pasma Soreta porfiryry TPPH, a wartość absorbancji przy tej długości fali znacząco maleje podczas miareczkowania RGO. Zatem interpretacja wyników wygaszania emisji powinna być wzbogacona o korektę, która kompensuje wpływ malejącej ilości światła zaabsorbowanego przez próbkę na intensywność fluorescencji. W celu uniknięcia tego problemu, Wójcik i Kamat w swojej pracy wybrali długość fali wzbudzenia emisji, która odpowiadała punktowi izozbestycznemu obserwowanemu w widmach UV-Vis podczas miareczkowania porfiryry TMPyP przez RGO.⁶¹ Natomiast autorzy pracy badający układ ZnTMPyP/GC (*ang. carboxylate graphene*) do wzbudzenia emisji wybrali długość fali odpowiadającą absorpcji jednego z pasm Q, którego intensywność absorbancji zmienia się nieznacznie podczas miareczkowania.⁶⁶ W żadnej z wymienionych prac nie przeprowadzono analizy potencjalnego występowania efektu filtra wewnętrznego I lub II rodzaju, które również mogłyby zakłócać ilościową interpretację wyników.



Rysunek 16. Wygaszanie fluorescencji CoTPP w obecności GO (A) i wykres przedstawiający równanie Sterna-Volmera (B). Na podstawie [67].

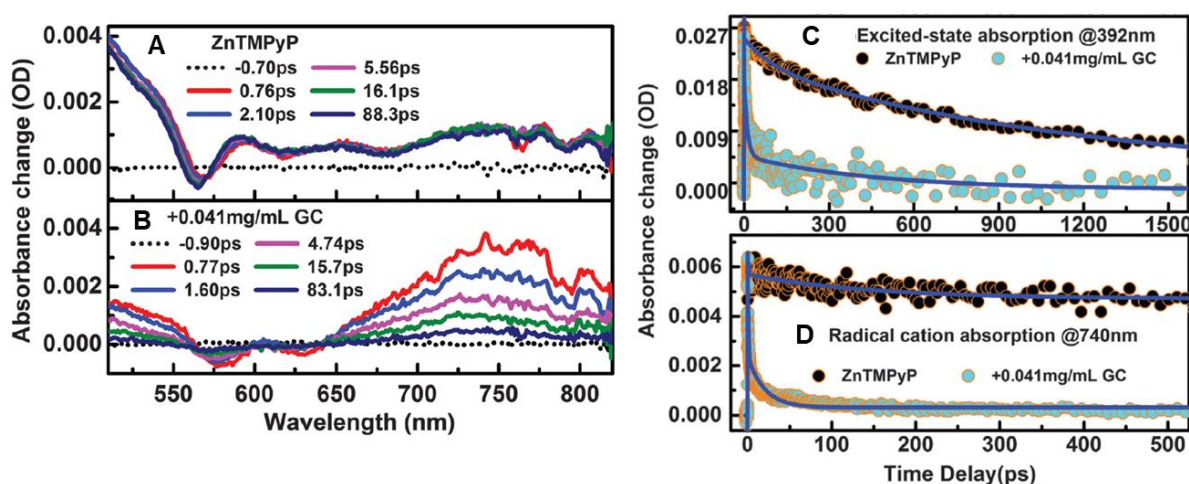
Uzyskane wyniki wygaszania fluorescencji podczas miareczkowania przedstawiane są w publikacjach również w formie równania Sterna-Volmera (Rys. 16 B).^{62,63,65,67,68} W równaniu tym występuje stała wygaszania K , której wartość wykorzystuje się do porównywania intensywności wygaszania i siły oddziaływania porfiryny z materiałem grafenowym w różnych nanohybrdach. Im większa jest stała K , tym bardziej intensywne jest wygaszanie, co oznacza, że mniejsza ilość wygaszacza jest wymagana do osiągnięcia takiego samego zmniejszenia intensywności emisji. Takie porównanie wykorzystano w już wcześniej wspomnianej pracy Ge, gdzie dla wygaszania fluorescencji porfiryn TPPH, TPPOH i TPP przez GO wyznaczono stałe K , które wyniosły kolejno: 128,35 mL mg⁻¹, 5,39 mL mg⁻¹ i 0,39 mL mg⁻¹.⁶⁵ W oparciu o ten wynik autorzy pracy wnioskowali, że wygaszanie jest najintensywniejsze w przypadku nanohybrydy GO/TPPH, co odzwierciedla największą siłę oddziaływania porfiryny z tlenkiem grafenu i pokrywa się z wynikami otrzymanymi z miareczkowania UV-Vis.

Rozważania dotyczące mechanizmu wygaszania fluorescencji porfiryn w nanohybrdach niekowalencyjnych rzadko są podejmowane, a na podstawie samych stacjonarnych pomiarów emisji nie jest możliwe jednoznaczne określenie, czy wygaszanie zachodzi w sposób statyczny czy dynamiczny. W pracach Shu i współpracowników⁶⁷ oraz Lewandowskiej i współpracowników⁶⁸ zwrócono uwagę na fakt, że struktury elektronowe wolnej porfiryny i porfiryny zadsorbowanej na powierzchni materiału grafenowego różnią się. Zmiany obserwowane w widmach UV-Vis podczas miareczkowania powinny być odzwierciedlone w różnicach widm emisji między wolną porfiryką, a porfiryką zaadsorbowaną na materiale grafenowym. Jednak autorzy prac, nie zauważyli mierzalnych zmian w kształcie lub pozycji pasm w widmach emisji podczas miareczkowania porfiryny. Wskazuje to na utworzenie kompleksu porfiryny z materiałem grafenowym, który nie wykazuje emisji lub jego emisja znajduje się poniżej poziomu detekcji. Brak emisji pochodzącej od zaadsorbowanej porfiryny wskazuje na obecność statycznego wygaszania fluorescencji barwnika. Autorzy tych prac wykazali na podstawie równania Sterna-Volmera łączącego stałą wygaszania dynamicznego i statycznego, że dla badanych nanohybryd CoTPP/RGO, TPPH/GO i TCPP/GO występuje statyczne wygaszanie fluorescencji.^{67,68}

Dokładne badania nad mechanizmem wygaszania emisji wymagają zastosowania zaawansowanej aparatury do pomiarów czasowo-rozdzielczych, jak na przykład TCSPC. Dzięki tej metodzie możliwy jest pomiar czasów życia stanów wzbudzonych fluoroforu, na podstawie których jednoznacznie można określić rodzaj wygaszania emisji (patrz rozdział 5.3.2). Metodę TCSPC zastosował w pracy Liu i współpracownicy w celu monitorowania

zaników emisji porfiryn TAPP i TMPyP wraz ze wzrastającym stężeniem GO.⁶⁴ W obydwu przypadkach zarejestrowano skrócenie czasu życia emisji porfiryn, co potwierdza zachodzenie dynamicznego wygaszania fluorescencji. Mechanizm tego zjawiska został wyjaśniony przez autorów jako efekt przeniesienia elektronu.

Konwersja energii świetlnej w wysokoenergetyczne produkty rozpoczyna się fotoindukowanym wzbudzeniem elektronów, a proces fotoindukowanego przeniesienia elektronu (FPE) zachodzący w nanohybrdach odgrywa kluczową rolę w kontekście ich aktywności fotokatalitycznej. Istotne jest więc badanie fotoindukowanych stanów przejściowych z wykorzystaniem spektroskopii czasowo-rozdzielczej umożliwiającej obserwację oddziaływań zachodzących w stanie wzbudzonym nanohybrydy i zaobserwowanie produktów przeniesienia elektronu. W tym celu stosuje się pomiary femtosekundowej absorpcji przejściowej.



Rysunek 17. Widma femtosekundowej absorpcji przejściowej porfiryny ZnTMPyP bez (A) i w obecności GC (B) oraz zaniki stanów wzbudzonych ZnTMPyP (C) i kationorodnika ZnTMPyP^{•+} (D) bez i w obecności GC. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [66]. Prawa autorskie należą do Royal Society of Chemistry 2015.

W opublikowanych w 2010 roku badaniach autorzy po raz pierwszy zaprezentowali dowód na obecność procesu FPE w hybrydzie porfiryna/materiał grafenowy.⁶¹ Wykazano, że w badanym przez nich układzie TMPyP/RGO dochodzi do bardzo szybkiego zaniku singletowego stanu wzbudzonego porfiryny z jednoczesnym utworzeniem długożyjącego produktu, kationorodnika TMPyP^{•+}. W pracach na układach składających się z porfiryn TMPyP, TMAP i ZnTMPyP zaadsorbowanych na GC również przeprowadzono pomiary absorpcji przejściowej.^{63,66} Zarejestrowano przede wszystkim bardzo szybkie zaniki stanów wzbudzonych porfiryn (Rys. 17 C, D), a także obserwowano pojawienie się nowych pasm w widmie absorpcji przejściowej (Rys. 17 A, B). Te nowe pasma przypisano powstawaniu

kationorodników porfiryn, a ich obecność była obserwowana zaraz po femtosekundowym impulsie laserowym. Wskazuje to na bardzo szybki proces fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonej cząsteczki barwnika na GC, po którym następowało powrotne przeniesienie elektronu w czasie 20 ps.

Jedną z dróg dezaktywacji singletowego stanu wzbudzonego porfiryn jest utworzenie stanu trypletowego, a więc możliwe jest także oddziaływanie stanu trypletowego z materiałem grafenowym w nanohybrydzie. W badaniach nad nanohybrydą ZnTMPyP/GC zastosowano nanosekundową fotolizę błyskową i zaobserwowano, że podczas miareczkowania roztworu ZnTMPyP przez GC maleje intensywność sygnału pochodzącego od stanu trypletowego, ale nie zarejestrowano skrócenia czasu życia stanu trypletowego.⁶⁶ Brak oddziaływania stanu trypletowego porfiryny z GC potwierdza, że w nanohybrydzie ZnTMPyP/GC zachodzi przeniesienie elektronu tylko z singletowego stanu wzbudzonego i proces ten jest konkurencyjny względem przejścia interkombinacyjnego, co skutkuje zmniejszeniem populacji stanu trypletowego.

Poniższa tabela prezentuje przegląd prac dotyczących metod spektroskopowych wykorzystywanych do badania nanohybryd porfiryna/materiał grafenowy w kontekście niekowalencyjnego oddziaływania. Zestawienie to ujawnia istniejące luki w literaturze, których uzupełnienie stanowi cel niniejszej pracy doktorskiej.

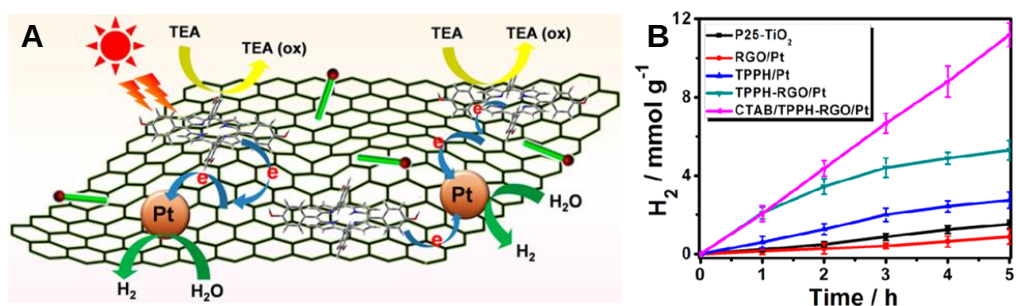
Tabela 1. Podsumowanie technik spektroskopowych stosowanych w literaturze do badania układów porfiryne/material grafenowy.

UKŁAD	Miareczkowanie UV-Vis	Fluorescencja	Wygaszanie statyczne vs dynamiczne	Czasowo-rozdzielcze pomiar fluorescencji	Nanosekundowa fotoliza błyskowa	Femtosekundowa absorbancja przejściowa	Literatura
TMPyP-CCG	✓	✓	X	X	X	X	[60]
TMPyP-GO	✓	✓	X	X	X	X	[60]
TMPyP-RGO	✓	✓	X	✓	X	✓	[61]
TPPH-RGO	✓	✓	X	X	X	X	[62]
TMPyP-GC	✓	✓	✓	✓	X	✓	[63]
TMAP-GC	✓	✓	✓	✓	X	✓	[63]
TAPP-GO	✓	✓	✓	✓	X	X	[64]
TMPyP-GO	✓	✓	✓	✓	X	X	[64]
TPPH-GO	✓	✓	X	X	X	X	[65]
TPPOH-GO	✓	✓	X	X	X	X	[65]
TPP-GO	✓	✓	X	X	X	X	[65]
ZnTMPyP-GC	✓	✓	X	X	✓	✓	[66]
CoTPP-GO	✓	✓	✓	X	X	X	[67]
TPPH-GO	✓	✓	✓	X	X	X	[68]
TCPP-GO	✓	✓	✓	X	X	X	[68]

5.3.5 Niekowalencyjne nanohybrydy porfiryna/ materiał grafenowy w fotokatalizie

Niekowalencyjna funkcjonalizacja materiału grafenowego porfirynami jest stosowana w celu otrzymania materiału hybrydowego, w którym pod wpływem światła widzialnego dochodzi do efektywnego rozseparowania ładunku. Dzięki tej właściwości nanohybrydy porfiryna/materiał grafenowy są badane pod kątem ich zastosowania w procesach fotokatalitycznych, takich jak fotokatalityczne otrzymywanie wodoru^{62,70-75} czy fotodegradacja barwników⁷⁶⁻⁸⁰.

W 2013 roku zostały opublikowane pierwsze badania obejmujące wykorzystanie nanohybrydy niekowalencyjnej porfiryny z materiałem grafenowym do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru.⁶² W pracy Zhu i współpracowników wykazano aktywność fotokatalityczną kompleksu TPPH-RGO w obecności nanocząstek platyny jako katalizatora redukcji protonów (Rys. 18 A). Zaobserwowano znaczący wzrost wydajności procesu FOW dla układu z nanohybrydą TPPH-RGO/Pt w porównaniu do układu z TPPH/Pt, czy RGO/Pt (Rys. 18 B). Wydajność kwantowa produkowanego wodoru przez TPPH-RGO/Pt wyniosła 1,7% podczas naświetlania promieniowaniem UV-Vis, a dodanie do układu surfaktantu, bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB) spowodowało wzrost wydajności kwantowej do 3,6% oraz zwiększenie stabilności dzięki ograniczeniu agregacji kompleksu TPPH-RGO/Pt.

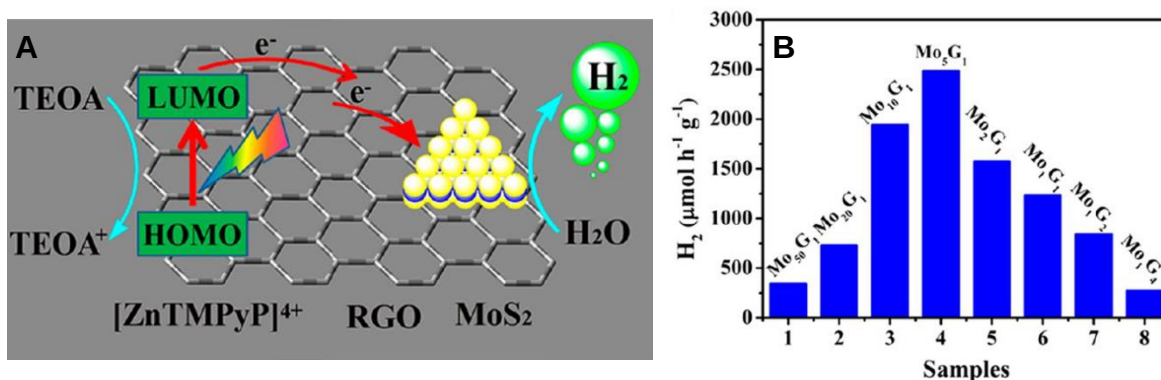


Rysunek 18. A. Schematyczne przedstawienie fotoindukowanego przeniesienia elektronu i procesu FOW w układzie TPPH/RGO/CTAB/Pt/TEOA; B. Ilość wyprodukowanego H₂ po naświetlaniu światłem UV-Vis układów z różnymi fotokatalizatorami. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [62]. Prawa autorskie należą do American Chemical Society 2013.

Zaproponowano również mechanizm procesu FOW dla nanohybrydy TPPH-RGO/Pt, który składa się z następujących etapów (Rys. 18 A): 1) wzbudzenie cząsteczki TPPH zaadsorbowanej na powierzchni RGO promieniowaniem UV-Vis; 2) fotoindukowane przeniesienie elektronu ze wzbudzonej cząsteczki TPPH na arkusz RGO; 3) transport elektronu do nanocząstek Pt zaadsorbowanych na RGO, gdzie dochodzi do redukcji protonów

i utworzenie wodoru cząsteczkowego H_2 ; 4) odtworzenie stanu podstawowego TPPH w wyniku reakcji z donorem elektronów, trietanolaminą (TEOA).

Innym układem, który wykazał aktywność fotokatalityczną do produkcji wodoru był układ składający się z sensybilizatora- porfiryny $[ZnTMPyP]^{4+}$, katalizatora siarczku molibdenu MoS_2 osadzonego na powierzchni RGO i TEOA jako donora elektronów (Rys. 19 A).⁷¹ Układ ten wykazywał największą wydajność w pH 7 podczas naświetlania światłem widzialnym, gdy stosunek masowy MoS_2 do RGO wynosił 5 :1 (Rys. 19 B). W tych warunkach produkcja H_2 wyniosła $2,56 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, a wydajność kwantowa osiągnęła 15,2%, gdy naświetlano układ wiązką światła o długości fali 420 nm.

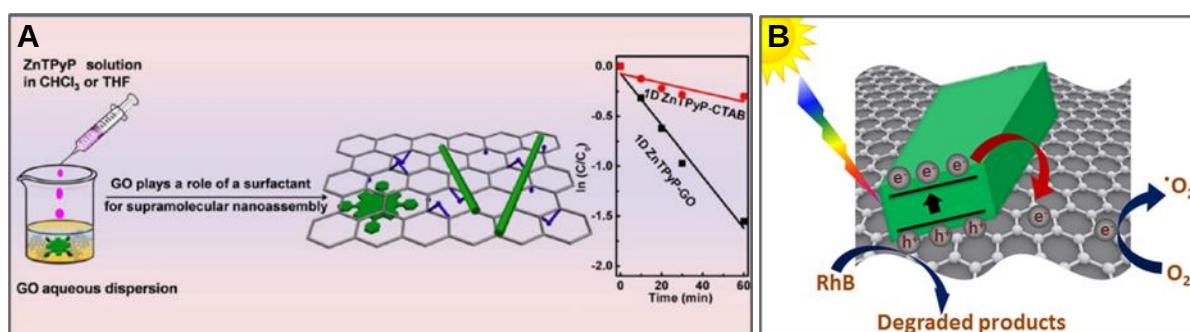


Rysunek 19. A. Schematyczne przedstawienie mechanizmu procesu FOW w układzie $[ZnTMPyP]^{4+}/RGO/MoS_2/TEOA$; **B.** Ilość wyprodukowanego H_2 po naświetlaniu światłem widzialnym ($\lambda > 420 \text{ nm}$) tego układu z zastosowaniem różnego stosunku masowego MoS_2 : RGO. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [71]. Prawa autorskie należą do American Chemical Society 2017.

Yuan i współpracownicy na podstawie stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych badań emisji oraz znajomości potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych wzbudzonej cząsteczki $ZnTMPyP$ i $RGO/RGO^{\cdot-}$ wywnioskowali, że po wzbudzeniu $ZnTMPyP$ dochodzi do przeniesienia elektronu na powierzchnię RGO. Porównanie potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych pary $RGO/RGO^{\cdot-}$ i pasma przewodnictwa MoS_2 doprowadziło do wniosku, że możliwe jest dalsze przeniesienie elektronu z RGO na MoS_2 , gdzie dochodzi do reakcji redukcji i utworzenia H_2 . Cały cykl zamyka się z udziałem TEOA, która regeneruje utlenioną cząsteczkę $ZnTMPyP$ (Rys. 19 A).

W 2013 roku Guo i współpracownicy jako pierwsi opisali niekowalencyjną nanohybrydę porfiryny z materiałem grafenowym cechującą się aktywnością fotokatalityczną w kierunku fotodegradacji barwnika, rodaminy B.⁷⁶ Zsyntetyzowano układ, w którym porfiryne $ZnTPyP$ tworzy supramolekularne nanostruktury jednowymiarowe z udziałem tlenku grafenu,

pełniącego rolę surfaktantu w metodzie SAS (*ang. surfactant-assisted self-assembly*) (Rys. 20 A). Tworzenie nanostruktur ZnTPyP było monitorowane za pomocą zmian zachodzących w widmach UV-Vis oraz pomiarami SEM i TEM. Porównano aktywność fotokatalityczną nanostruktur ZnTPyP otrzymanych metodą standardową, w której użyto surfaktantu CTAB z nanostrukturami ZnTPyP otrzymanymi za pomocą GO. Te drugie wykazały zwiększoną aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji rodaminy B podczas naświetlania mieszaniny światłem widzialnym. Stała szybkości degradacji rodaminy B wyniosła $2,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ dla ZnTPyP-GO i $7,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla ZnTPyP-CTAB (Rys. 20 A).



Rysunek 20. A. Schemat syntezy supramolekularnych nanostruktur jednowymiarowych ZnTPyP na powierzchni tlenku grafenu oraz wykres przedstawiający szybkość degradacji rodaminy B przez układ ZnTPyP-GO i ZnTPyP-CTAB; **B.** Prawdopodobny mechanizm degradacji rodaminy B z udziałem nanoprętów TCPP osadzonych na grafenie. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [76,77]. Prawa autorskie należą do American Chemical Society 2013 i Wiley 2016.

Fotodegradację barwnika przez nanohybrydy porfirynowe opisano również w pracy La i współpracowników.⁷⁷ Przedstawiono w niej wytwarzanie dobrze zdyspergowanych nanoprętów porfirynowych na powierzchni arkuszy grafenowych z monomerycznych cząsteczek porfiryny TCPP przy udziale surfaktantu CTAB. Otrzymano nanopręty TCPP o średnicy 50 nm i średniej długości 250 nm osadzone na grafenie, co potwierdziły mikroskopowe pomiary SEM i TEM. Utworzona nanohybryda wykazała się aktywnością katalityczną w kierunku fotodegradacji rodaminy B (Rys. 20 B). Była ona większa w porównaniu do układu, w którym użyto nieosadzonych nanoprętów TCPP, a degradacja barwnika osiągnęła 80% ze stałą szybkości $7,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

5.4 Morfologia GO, a wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru

Po syntezie i suszeniu, tlenek grafenu przyjmuje postać jasnobrązowego proszku. Aby zastosować go do syntezy nanohybryd, należy przygotować jego zawiesinę, którą otrzymuje się powszechnie w wyniku działania ultradźwięków na GO w danym rozpuszczalniku. Celem procesu sonikacji jest rozwarstwianie agregatów wielowarstwowych i otrzymanie stabilnej zawiesiny, w której będą przeważać monowarstwowe płatki tlenku grafenu. Jednak fale ultradźwiękowe powodują również kruszenie się warstw GO, co skutkuje zmniejszoną powierzchnią płatków tlenku grafenu. W konsekwencji zmieniają się jego właściwości, np. nanotoksyczność czy antybakteryjność.^{81,82} Wielkość płatków GO ma również wpływ na stabilność tworzonych z niego makrostruktur i wydajność układów fotokatalitycznych.⁸³ Yang R. i inni stosując układ $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{RGO}$ zaobserwowali, że wraz z zmniejszającą się powierzchnią płatków fotokatalityczna wydajność produkcji wodoru na początku wzrasta, osiągając maksimum dla płatków 5-7 μm , a następnie spada.⁸⁴ Aleksandrak M. i inni wykazali zwiększającą się wydajność fotokatalityczną układu $\text{TiO}_2\text{-RGO}$ degradującego fenol wraz z zmniejszającą się liczbą warstw płatków tlenku grafenu.⁸⁵ Warto zwrócić uwagę na fakt, że użyta metoda syntezy GO, jej skala, wprowadzane modyfikacje będzie skutkować otrzymywaniem produktów różniących się od siebie, np. poziomem utlenienia, czy stopniem rozwarstwienia. Komercyjnie dostępny tlenek grafenu może różnić się od tego otrzymanego w skali laboratoryjnej, a co za tym idzie każdy z nich będzie potrzebował różnego czasu sonikacji do otrzymania zawiesiny z monowarstwami GO.

Co ciekawe w literaturze przedmiotu brakuje doniesień dotyczących wpływu różnej morfologii GO (grubość i wielkość płatków) na fotokatalityczne wytwarzanie H_2 . Brakuje też badań nad wpływem czasu sonikacji na właściwości fotokatalityczne tlenku grafenu. Skoro utworzenie zawiesiny jest nieodłącznym etapem pracy z tlenkiem grafenu i może mieć istotny wpływ na jego właściwości aplikacyjne to proces ten powinien być kontrolowany i zoptymalizowany.

5.4.1 Metody badania morfologii tlenku grafenu

MIKROSKOP SIŁ ATOMOWYCH

Mikroskop sił atomowych (*ang. Atomic Force Microscope, AFM*) należy do grupy mikroskopów ze skanującą sondą. Pomiar polega na analizie ugięcia belki z ostrzem pomiarowym, które skanuje próbkę. W czasie skanowania atomy na końcu ostrza oddziałują z atomami na powierzchni próbki. Gdy ostrze napotka na zmianę topograficzną dochodzi do

ugięcia belki, które jest dalej przetwarzane na sygnał prądowy służący do wygenerowania obrazu. Dzięki tej technice otrzymujemy informację o morfologii próbki w trzech kierunkach x , y i z , a rozdzielczość w osi z może sięgać 0,01 nm.

SKANINGOWY MIKROSKOP ELEKTRONOWY

Skaningowy mikroskop elektronowy (*ang. Scanning Electron Microscope, SEM*) jest rodzajem mikroskopu, w którym do otrzymania obrazu próbki wykorzystywana jest skupiona wiązka elektronowa o napięciu od 1 kV do 30 kV skanująca powierzchnię próbki. Elektrony padające oddziałują z atomami próbki generując, m.in. elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, czy światło widzialne. W celu otrzymania obrazu powierzchni próbki analizowane są elektrony wtórne lub elektrony wstecznie rozproszone.

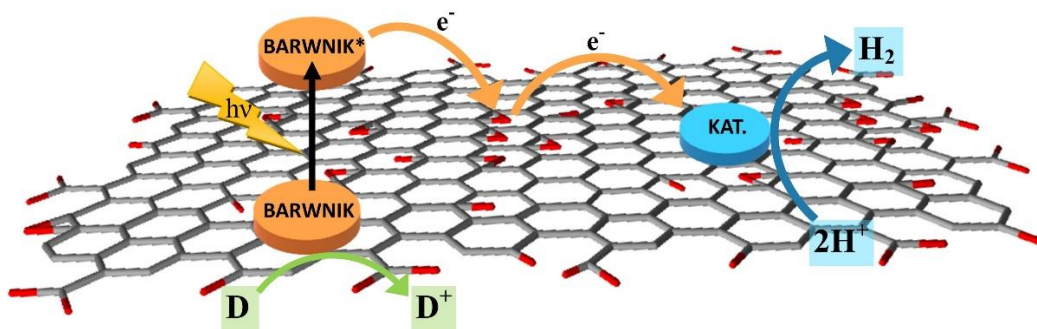
Płatki tlenku grafenu charakteryzowano skaningowym mikroskopem elektronowym i mikroskopem sił atomowych. Technika AFM umożliwia otrzymanie informacji o wielkości płatków w trzech wymiarach, co umożliwia poznanie zarówno powierzchni arkusza GO, jak i jego grubości. Wadą pomiaru mikroskopem sił atomowych jest jego czas trwania. Uzyskanie jednego obrazu o wysokiej rozdzielczości (512×512 pikseli) wymaga zastosowania skanowania z szybkością 0,3 ln/s (linie/sekundę), co skutkuje pomiarem trwającym 30 minut. Co więcej, maksymalny obszar skanowania obejmuje powierzchnię o wymiarach $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. W celu obserwacji większej powierzchni próbki zastosowano technikę SEM, która umożliwia otrzymanie wysokorozdzielczego obrazu obejmującego obszar $200 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$ w przeciągu 30 sekund. Dzięki temu możliwe jest szybkie zobrazowanie dużej powierzchni próbki i jej analiza pod kątem różnorodności wielkości płatków w danej frakcji.

5.4.2 Fotokatalityczne otrzymywanie wodoru

Typowy układ do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru (FOW) składa się z barwnika, katalizatora i donora elektronów. Kluczowym etapem w procesie jest przeniesienie elektronu z wbudzonej cząsteczki barwnika na katalizator. Etap ten często jest mało efektywny co limituje wydajność kwantową całego procesu. Jedną z koncepcji zwiększenia wydajności procesu FOW jest wykorzystanie dodatkowo materiału grafenowego np. tlenku grafenu (Rys. 21).⁸⁶⁻⁹⁴

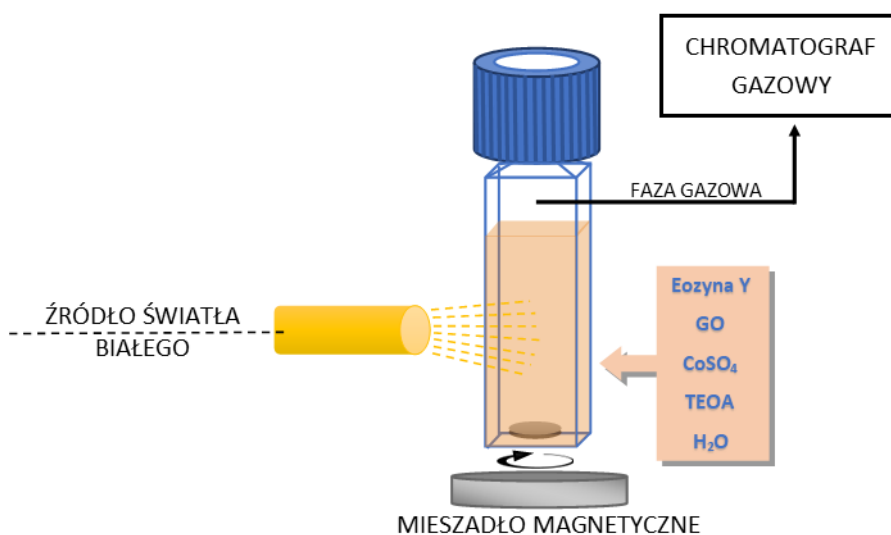
Tlenek grafenu pełniący rolę mediatora przekazuje elektrony ze wzbudzonej cząsteczki barwnika do cząsteczki katalizatora, na której zachodzi redukcja protonów H^+ do wodoru

cząsteczkowego H_2 . W układzie obecny jest również donor elektronów D, który wypełnia dziurę elektronową powstałą w cząsteczce barwnika dzięki czemu cykl reakcji się zamyka.



Rysunek 21. Schematyczne przedstawienie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru przez układ barwnik/tlenek grafenu/katalizator przy obecności donora elektronów D i naświetlaniu światłem widzialnym. Na podstawie [86-94].

W celu zbadania wpływa morfologii tlenku grafenu na aktywność fotokatalityczną wykorzystano dobrze opisany w literaturze układ, w którym sensybilizatorem jest eozyna Y, donorem elektronu jest trietanolamina, a katalizatorem siarczan kobaltu. Do układu dodawano tlenek grafenu, który jak wykazano wcześniej w literaturze zwiększa wydajność katalityczną układu.^{36,95}



Rysunek 22. Układ reakcyjny do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru.

Rysunek 22 przedstawia schematycznie zestaw, który służył do naświetlania mieszaniny i przeprowadzenia procesu fotokatalitycznego wytwarzania wodoru. Przy wykorzystaniu zawiesin GO o wyselekcjonowanej grubości i wielkości płatków możliwa była ocena wpływu morfologii GO na wydajność procesu FOW.

6 CELE PRACY I UZASADNIENIE TEMATYKI BADAWCZEJ

W przeglądzie literaturowym w rozdziale 5.3.5 przedstawiono przykłady wykorzystania nanohybryd barwników z tlenkiem grafenu w fotokatalizie. Właściwości fotokatalityczne tych materiałów do wytwarzania wodoru i fotodegradacji zanieczyszczeń są przypisywane wydajnemu procesowi przeniesienia elektronu ze wzbudzonej cząsteczki porfiryny na tlenek grafenu. Jednakże w większości prac badanie mechanizmu oddziaływania komponentów nanohybryd było ograniczone do pojedynczych stacjonarnych pomiarów absorpcji UV-Vis i wygaszania fluorescencji (Tabela 1). Są one jednak niewystarczające do skonstruowania pełnego obrazu oddziaływania pomiędzy barwnikiem, a materiałem grafenowym. Dopiero na podstawie kompleksowych wyników uzyskanych z użyciem stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych metod spektroskopowych, takich jak TCSPC, nanosekundowa fotoliza błyskowa, czy femtosekundowe pomiary absorpcji przejściowej jest możliwe zrozumienie mechanizmu interakcji nanohybrydy ze światłem. Ponadto, przedstawione w artykułach stacjonarne pomiary fluorescencji nanohybryd obarczone są często błędami wynikającymi z nieprawidłowego przeprowadzenia pomiarów oraz z niewłaściwej interpretacji wyników. Wszystko to sprawia, że brakuje w literaturze pełnej wiedzy o oddziaływaniu światła z nanohybrydami typu barwnik/materiał grafenowy, a jest ona niezbędna do dalszego racjonalnego projektowania coraz efektywniejszych fotokatalitycznych materiałów. Ponadto we wstępie zwrócono również uwagę na wpływ samego procesu przygotowania zawiesiny GO na jego morfologię, co również może mieć istotne odzwierciedlenie w aktywności fotokatalitycznej układów z jego wykorzystaniem. W literaturze przedmiotu brak było badań nad wpływem wielkości i grubości płatków GO na aktywność fotokatalityczną układów na nim opartych. Dlatego interesujące było po pierwsze określenie wpływu sonikacji na morfologię GO, a po drugie powiązanie zmian parametrów morfologicznych GO z aktywnością fotokatalityczną.

W związku z powyższym, celami badań stanowiących treść rozprawy doktorskiej były:

1. synteza niekowalencyjnych nanohybryd porfiryna/tlenek grafenu z użyciem porfiryny *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenylo)porfiryny (TPPH) i *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenylo)-porfiryny cynku (ZnTPPH).
2. zbadanie wpływu pH na oddziaływanie porfiryny TPPH z tlenkiem grafenu.
3. określenie drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego porfiryny TPPH i ZnTPPH bez i w obecności tlenku grafenu ze szczególnym uwzględnieniem zasad prawidłowego

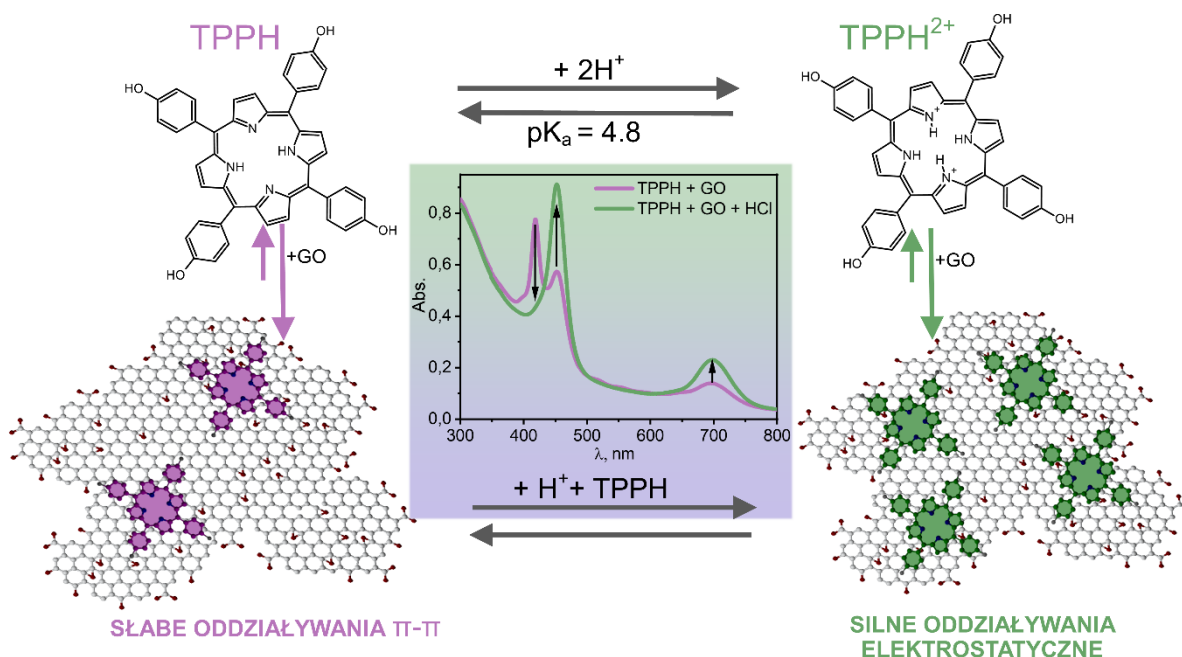
przeprowadzania badań spektroskopowych nanohybrd (stacjonarne pomiary absorpcyjne i emisyjne, czasowo-rozdzielcze pomiary emisyjne, pomiar absorpcji przejściowej).

4. Zastosowanie nanohybrd TPPH-GO i ZnTPPH-GO w fotokatalizie oraz porównanie ich aktywności fotokatalitycznej.
5. Analiza wpływu sonikacji na morfologię tlenku grafenu (analiza statystyczna w oparciu o AFM i SEM).
6. Ocena wpływu morfologii tlenku grafenu (grubości i wielkości płatków) na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru.

7 OMÓWIENIE PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY

7.1 Niekowalencyjna nanohybryda porfiryryna-tlenek grafenu: wpływ pH na ich oddziaływanie.[P1]

Praca P1 opisuje niekowalencyjne oddziaływanie *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenylo) porfiryryny (TPPH) z tlenkiem grafenu (GO) w pH neutralnym, kwasowym i zasadowym. Przy zastosowaniu metod pomiarowych, takich jak spektroskopia FTIR, analiza termogravimetryczna, analiza elementarna, wirowanie szybkoobrotowe, spektroskopia UV-Vis wykazano, że w pH 6,8 porfiryryna TPPH oddziałuje z GO tworząc stabilną nanohybrydę TPPH-GO. Jednakże obniżenie pH mieszaniny tych dwóch indywiduów do wartości 3,0 zwiększa siłę oddziaływania między nimi przesuwając równowagę w stronę tworzenia nanohybrydy (Rys. 23). Zwiększenie siły oddziaływania w pH kwaśnym jest związane z pojawieniem się oddziaływania elektrostatycznego między sprotonowaną cząsteczką porfiryryny TPPH^{2+} , a ujemnie naładowaną powierzchnią arkuszy GO (od zdeprotonowanych grup $-\text{COOH}$). Nie zaobserwowano natomiast tworzenia się nanohybrydy w pH zasadowym ($\text{pH}=11,5$), w którym dochodzi do deprotonacji grup hydroksylowych z czterech pierścieni hydroksyfenylowych porfiryryny i powstania anionu TPPH^{4-} . Występujące oddziaływanie odpychające między dwoma ujemnie naładowanymi indywiduami, TPPH^{4-} i GO, uniemożliwia tworzenie się nanohybrydy.



Rysunek 23. Schematyczne przedstawienie wpływu obniżenia pH mieszaniny TPPH i GO na równowagę reakcji syntezy nanohybrydy TPPH-GO.

Wykonano pomiary absorpcji UV-Vis podczas miareczkowania porfiryny TPPH (EtOH-H₂O, 1:2 v/v) wodną zawiesiną GO w pH 6,8, 3,0 i 11,0, które potwierdziły, że porfiryne oddziałują z arkuszami GO już w stanie podstawowym w pH neutralnym i kwasowym. Świadczą o tym zmiany zachodzące w widmie absorpcji roztworu porfiryny po dodatku zawiesiny GO. W pH 6,8 zaobserwowano obniżenie intensywności pasma Soreta i pasm Q z jednoczesnym wybudowaniem się nowych pasm przy 454 i 699 nm wraz ze zwiększającym się stężeniem GO. Miareczkowanie roztworu porfiryny zawiesiną GO w pH 3,0 spowodowało niewielkie zmiany w widmie absorpcji TPPH²⁺, takie jak osłabienie intensywności pasma Soreta i jego przesunięcie w kierunku dłuższych fal o 4 nm oraz przesunięcie pasma długofalowego. Mimo, że oddziaływanie w nanohybrydzie TPPH²⁺-GO jest silniejsze, co zostało wykazane innymi metodami (pomiar widma UV-VIS przesącza po wirowaniu, porównanie adsorpcji TPPH i TPPH²⁺ z roztworów do filmów z GO) to zmiany w widmie absorpcji są małe w porównaniu z tymi, które zaobserwowano dla TPPH-GO. Zatem, wielkość przesunięcia pasm podczas miareczkowania nie świadczy o sile oddziaływania porfiryny z GO, ale o zmianach zachodzących w strukturze cząsteczek porfiryny po ich adsorpcji na arkuszach GO. W pH 11 stopniowe dodawanie GO nie wywołało zmian w położeniach pasm TPPH⁴⁻. Zaobserwowano jedynie zwiększanie się intensywności absorpcji pochodzącej od tlenku grafenu.

W celu zbadania charakteru oddziaływania porfiryny TPPH z arkuszami GO w środowisku neutralnym, które może obejmować zarówno oddziaływania π - π , jak i wiązania wodorowe z udziałem grup hydroksylowych porfiryny, wykonano pomiary miareczkowania dla mezo-tetrakis(4-metoksyfenylo)porfiryny (TPPOMe), która w swej strukturze nie ma grup -OH. Zmiany zachodzące w widmie absorpcji porfiryn TPPH i TPPOMe pod wpływem zwiększającego się stężenia GO są porównywalne i na tej podstawie wywnioskowano, że za powstawanie niekowalencyjnej nanohybrydy TPPH-GO odpowiedzialne są przede wszystkim oddziaływania π - π . Dzięki temu eksperymentowi wykazano również, że skład rozpuszczalnika zastosowanego do tworzenia nanohybrydy istotnie wpływa na siłę oddziaływania porfiryny z GO. Zmiana stosunku objętościowego mieszaniny etanol-woda z 1:2 na 5:1 spowodowała konieczność zastosowania większych stężeń GO do zaobserwowania tych samych zmian w widmie absorpcji, jak dla mieszaniny z większą zawartością wody.

W pracy P1 zrealizowano również cel jakim było szczegółowe zbadanie drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczki porfiryny w obecności GO z zastosowaniem stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych metod spektroskopowych. Przeprowadzone badania

emisyjne wykazały, że cząsteczki TPPH i TPPH^{2+} tworzą z arkuszami GO nieemisyjny kompleks, a obserwowane wygaszanie fluorescencji barwnika zachodzi wyłącznie na drodze wygaszania statycznego. Pomiary zostały przeprowadzone i zanalizowane zgodnie z wytycznymi z rozdziału 5.3.2. Między innymi zwrócono uwagę na wybór odpowiedniej długości fali wzbudzenia. W przypadku badanej porfiryny, po dodatku GO zmieniają się zarówno intensywność jak i położenie pasma Soreta w widmie UV-Vis. Zatem, aby ilość zaabsorbowanego promieniowania była stała po każdej dodanej porcji GO, emisję mierzono wzbudzając próbkę długością fali odpowiadającą punktowi izozbestycznemu. Nanosekundowe pomiary absorpcji przejściowej wykazały, że stan trypletowy porfiryny TPPH^{2+} nie jest wygaszany przez GO, gdyż nie zaobserwowano skrócenia czasu życia stanu trypletowego porfiryny w obecności GO. Natomiast femtosekundowe pomiary absorpcji przejściowej umożliwiły zbadanie czasu życia stanu singletowego porfiryny TPPH^{2+} bez i w obecności arkuszy GO, które wyniosły odpowiednio 1,4 ns i 12 ps. Tak duże skrócenie czasu życia stanu S_1 wskazuje na efektywne wygaszanie stanu singletowego TPPH^{2+} przez GO, a tym samym o możliwości zajścia procesu przeniesienia elektronu z wzbudzonej cząsteczki porfiryny na arkusz GO. Nie zaobserwowano jednak w widmie absorpcji przejściowej pojawienia się nowych pasm, które mogłyby świadczyć o obecności produktów przeniesienia elektronu, takich jak kationorodnik porfiryny. Zinterpretowano to jako efekt bardzo wydajnego procesu powrotnego przeniesienia elektronu.

Przeprowadzone badania eksperymentalne zostały wzbogacone o obliczenia teoretyczne wykonane przez prof. Adama Kubasa z Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Wyniki tych obliczeń wyjaśniły między innymi pochodzenie zmian w widmach absorpcji UV-Vis porfiryny po dodatku tlenku grafenu. W przypadku TPPH za przesunięcie pasma Soreta o 36 nm odpowiada duża zmiana kąta pierścieni hydroksyfenylowych względem głównego pierścienia porfiryнового z 61° na 40° . Ponadto, nowe pasmo przy 699 nm przypisano obecności przejścia HOMO-LUMO o charakterze „charge-transfer”, czyli przejścia z przeniesieniem ładunku, gdzie orbitale HOMO zlokalizowane są na cząsteczce TPPH, a orbitale LUMO na arkuszu GO. Natomiast przesunięcie pasma Soreta o 4 nm w widmie absorpcji TPPH^{2+} wynika z małej zmiany kąta pierścieni hydroksyfenylowych względem głównego pierścienia porfiryнового z 39° na 34° po dodatku GO. Obliczono również energie oddziaływania między porfiryunami, a tlenkiem grafenu w nanohybrydach TPPH-GO i TPPH^{2+} -GO, które wyniosły kolejno -22.4 i -58.0 kcal mol $^{-1}$. Wartości te potwierdzają, że między cząsteczkami TPPH^{2+} i GO występuje silniejsze oddziaływanie niż w przypadku TPPH i GO.

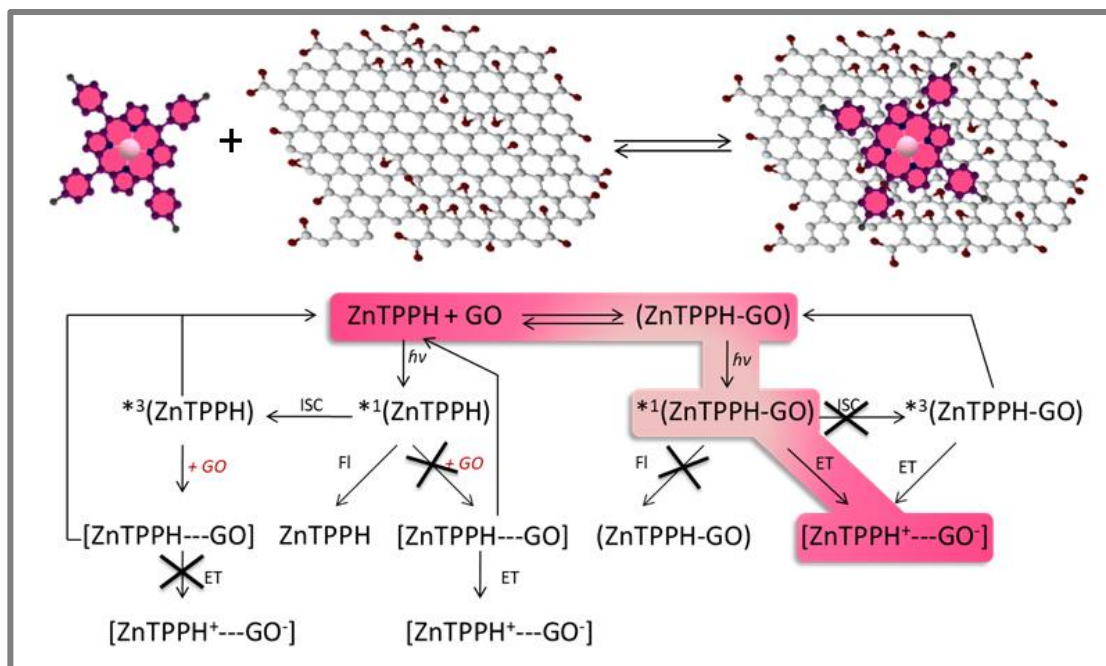
7.2 Oddziaływanie ze światłem niekowalencyjnej nanohybrydy porfiryna cynkowa-tlenek grafenu.[P2]

Praca P2 opisuje niekowalencyjne oddziaływanie *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenylo) porfiryny cynku (ZnTPPH) ze światłem przed i po jej zaadsorbowaniu na powierzchni tlenku grafenu. Zastosowano metody spektroskopowe opisane w rozdziale 5.3.2 w celu przeanalizowania drogi dezaktywacji wzbudzonych cząsteczek porfiryny ZnTPPH oraz dodatkowo wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne.

W widmie UV-Vis porfiryny ZnTPPH widoczne są charakterystyczne pasma dla metaloporfiryn, tj. bardzo intensywne pasmo Soreta przy 424 nm pochodzące od przejścia na drugi elektronowy stan wzbudzony S_2 oraz dwa pasma Q przy 559 i 600 nm pochodzące od przejścia na pierwszy elektronowy stan wzbudzony S_1 . Kształt widma UV-Vis porfiryny ZnTPPH zmienia się podczas stopniowego dodawania tlenku grafenu do roztworu ZnTPPH. Intensywność pasma Soreta ulega osłabieniu z jednoczesnym wybudowaniem się nowego pasma przy 440 nm. Pasma Q przesuwają się również w stronę dłuższych fal. Nie zaobserwowano tworzenia się pasma przy około 700 nm, tak jak w przypadku porfiryny TPPH. Jednakże, obliczenia teoretyczne przewidują występowanie długofalowego pasma wskazującego na przejście z przeniesieniem ładunku powyżej 800 nm. Zmiany w widmie absorpcji ZnTPPH w obecności GO jednoznacznie wskazują na występowanie oddziaływania cząsteczek porfiryny w stanie podstawowym z arkuszami GO. Zanik pasma przy 424 nm świadczy o zmniejszającym się stężeniu wolnej porfiryny w układzie, a wzrastająca absorbancja przy 440 nm wskazuje na zwiększające się stężenie nowego indywiduum, którym jest porfiryne zaadsorbowana na powierzchni GO. Oszacowano również maksymalną ilość porfiryny ZnTPPH, która może zostać zaadsorbowana na powierzchni tlenku grafenu i wyniosła ona 0,012 mg na 1 mg tlenku grafenu. Ilość ta jest prawie trzy razy mniejsza niż w przypadku porfiryny TPPH, co świadczy o mniejszym powinowactwie ZnTPPH do GO w porównaniu do TPPH.

Spektroskopowe pomiary stacjonarne i czasowo-rozdzielcze przeprowadzone i zanalizowane zgodnie z zasadami z rozdziału 5.3.2, umożliwiły określenie drogi dezaktywacji wzbudzonych cząsteczek ZnTPPH bez i w obecności arkuszy tlenku grafenu, co schematycznie przedstawia rysunek 24. Badania emisyjne dla ZnTPPH wykazały, że populacja stanu S_1 zanika, między innymi w wyniku fluorescencji, której widmo charakteryzuje się dwoma pasmami przy 612 i 663 nm, a czas życia fluorescencji otrzymany techniką TCSPC wyniósł 1,39 ns. Wolna cząsteczka ZnTPPH po zaabsorbowaniu promieniowania

elektromagnetycznego ($\lambda_{\text{wzb}} = 425 \text{ nm}$) ulega wzbudzeniu do stanu S_2 . Pomiarzy femtosekundowej absorpcji przejściowej wykazały, że stan S_2 zanika w wyniku konwersji wewnętrznej do stanu S_1 w czasie 1,55 ps, a czas życia stanu wzbudzonego S_1 wynosi 1,47 ns, co jest w zgodzie z pomiarami czasu życia fluorescencji metodą TCSPC. Stan S_1 zanika również przez utworzenie stanu trypletowego T_1 w procesie przejścia interkombinacyjnego, który zaobserwowano na widmach femtosekundowej absorpcji przejściowej. Natomiast pomiary nanosekundowej absorpcji przejściowej wykazały, że czas życia stanu T_1 wynosi 174 μs .



Rysunek 24. Schemat syntezy niekowalencyjnej nanohybrydy ZnTPPH-GO oraz schemat możliwych dróg dezaktywacji wzbudzonej cząsteczki porfiryny ZnTPPH wraz z zaznaczoną drogą zachodzącą dla ZnTPPH-GO.

Cząsteczki ZnTPPH w obecności tlenku grafenu adsorbują się na jego powierzchni tworząc nanohybrydę. Nanohybryda ZnTPPH-GO tworzy nieemisyjny kompleks lub jego emisja jest poniżej możliwości detekcyjnych. Wzbudzony stan singletowy ZnTPPH-GO ulega bardzo szybkiemu wygaszeniu w procesie przeniesienia elektronu z cząsteczki ZnTPPH na arkusz tlenku grafenu, co potwierdza widmo absorpcji przejściowej, w którym widoczne są pasma od kationorodnika ZnTPPH^{*+} . Czas życia kationorodnika ZnTPPH^{*+} wynosi zaledwie 1,6 ps. Tak szybki zanik sygnału od kationorodnika ZnTPPH^{*+} może świadczyć o bardzo wydajnym procesie powrotnego przeniesienia elektronu do stanu podstawowego nanohybrydy ZnTPPH-GO.

Bardzo szybki proces dezaktywacji singletowego stanu wzbudzonego ZnTPPH-GO uniemożliwia tworzenie się jego stanu trypletowego. Zaobserwowano natomiast wydłużenie

czasu życia stanu trypletowego ZnTPPH w obecności GO dla cząsteczek porfiryny, które w stanie podstawowym nie zostały zaadsorbowane na powierzchni. Czas życia stanu trypletowego wydłużył się z 174 μs do 292 μs , co świadczy o obecności oddziaływania cząsteczek ZnTPPH w stanie trypletowym z tlenkiem grafenu. Wpływ GO na czas życia stanu trypletowego przypisano ograniczeniu możliwości rotacyjnych grup hydroksyfenylowych, które są niezbędne dla bezpromienistej dezaktywacji stanu trypletowego porfiryny. W konsekwencji zmniejsza się stała szybkości procesów bezpromienistych, co prowadzi do wydłużenia czasu życia stanu T_1 .^{96,97}

Również ta część pracy doktorskiej została wzbogacona o obliczenia teoretyczne wykonane przez prof. Adama Kubasa, które mają swoje odwzorowanie w wynikach eksperymentalnych. Po pierwsze obliczenia teoretyczne potwierdziły występowanie oddziaływania porfiryny ZnTPPH z tlenkiem grafenu, którego energia wynosi $-22,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ponadto adsorpcja ZnTPPH na powierzchni GO powoduje wypłaszczenie cząsteczki porfiryny, co jest widoczne między innymi po zmniejszeniu się kąta dwuściennego pomiędzy pierścieniami hydroksyfenylowymi, a pierścieniem porfiryny z 60° na 45° . Po drugie wykazano obecność przejść z przeniesieniem ładunku w nanohybrydzie ZnTPPH-GO, które są odpowiedzialne za przeniesienie elektronu i tworzenie kationorodnika ZnTPPH^{*+} . Obliczono również widmo kationorodnika ZnTPPH^{*+} będące w zgodzie z wynikami otrzymanymi z pomiarów femtosekundowej absorpcji przejściowej i potwierdzające występowanie przeniesienia elektronu z cząsteczki porfiryny ZnTPPH na arkusz GO.

7.3 Próba zastosowania nanohybryd porfiryna-tlenek grafenu do konwersji energii słonecznej.

Szczegółowe badania nad oddziaływaniem porfiryn TPPH i ZnTPPH z arkuszami tlenku grafenu w nanohybrydach wykazały możliwość zajścia procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu po zaabsorbowaniu promieniowania elektromagnetycznego. Proces ten jest istotny w aspekcie zastosowania powyższych nanohybryd do konwersji energii słonecznej. W czasie studiów doktoranckich podjęto badania mające na celu wykorzystanie nanohybryd TPPH-GO i ZnTPPH-GO do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru, degradacji barwnika czy redukcji tlenku grafenu, co następnie miało wiązać się z porównaniem tych dwóch nanohybryd pod kątem ich aktywności fotokatalitycznej. Niestety, przeprowadzone liczne próby nie wykazały znaczącej aktywności katalitycznej obu nanohybryd. Powodem tego może być zaobserwowany w pomiarach absorpcji przejściowej bardzo szybki proces powrotnego przeniesienia elektronu, który uniemożliwia transport elektronu i efektywne rozseparowanie ładunku. Jedną z podjętych prób polegała na odtworzeniu układu do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru przedstawionego w pracy Zhu i innych, w której badano nanohybryd TPPH-RGO.⁶² W tej pracy układ wykazał aktywność fotokatalityczną do wytwarzania wodoru, ale o małej wydajności. Natomiast taki sam układ stworzony przez doktorantkę, ale z zastosowaniem TPPH-GO nie wykazał żadnej aktywności.

To niepowodzenie skłoniło do przemyśleń i zadaniu sobie pytania, czy oprócz wyboru składników do utworzenia układu do FOW, są inne czynniki mogące mieć wpływ na wydajność tego procesu. Doktorantkę zainteresował czynnik jakim jest przygotowanie wodnej zawiesiny tlenku grafenu, którego nieodłącznym etapem jest sonikacja w łaźni ultradźwiękowej. Fale ultradźwiękowe mają na celu rozwarstwienie płatków GO, tak aby zawiesina składała się przede wszystkim z płatków monowarstwowych. Sonikacja powoduje również kruszenie tych warstw i zmniejszenie ich powierzchni. Stopień rozwarstwienia i kruszenia warstw będzie zależeć od mocy sonikatora oraz czasu trwania sonikacji, dlatego w kolejnej części pracy podjęto temat wpływu sonikacji na morfologię tlenku grafenu, a następnie na wydajność procesu FOW.

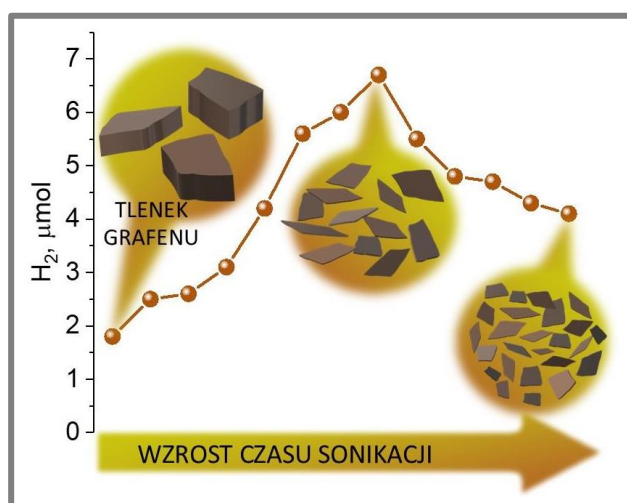
7.4 Wpływ wielkości i liczby warstw płatków tlenku grafenu na fotokatalityczne wytwarzanie wodoru.[P3]

Praca P3 obejmuje badania charakteryzujące morfologię tlenku grafenu dla różnych przygotowanych frakcji oraz zastosowanie tych frakcji do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru. Otrzymane frakcje można podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa to zawiesiny tlenku grafenu różniące się czasem przeprowadzonej sonikacji i charakteryzujące się określoną absorbancją przy długości fali 230 nm, które jest najintensywniejszym pasmem w widmie absorpcji UV-Vis tlenku grafenu. Druga grupa to frakcje otrzymane poprzez wirowanie zawiesiny tlenku grafenu ze zwiększającą się prędkością wirowania w wyniku czego otrzymano frakcje różniące się rozmiarem powierzchni monowarstwowych płatków.

Otrzymane frakcje scharakteryzowano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Badania pierwszej grupy zawiesin wykazały, że wraz z rosnącym czasem sonikacji, agregaty i wielowarstwowe płatki ulegają rozwarstwieniu, czego konsekwencją jest wzrastająca liczba monowarstwowych płatków tlenku grafenu. Jednocześnie zaobserwowano stopniowe kruszenie się warstw, co powoduje zmniejszenie powierzchni płatków. Zostały również zmierzone widma UV-Vis wodnych zawiesin tych frakcji ($0,04 \text{ mg mL}^{-1}$), które wykazały, że intensywność pasma przy 230 nm odpowiadające wiązaniom C=C wzrasta wraz z czasem sonikacji aż do momentu uzyskania zawiesiny zawierającej tylko płatki monowarstwowe. Po tym czasie dalsza sonikacja nie powoduje zmian w widmie absorpcji tlenku grafenu. Drugą grupę frakcji zbadano tylko za pomocą techniki AFM. Wyniki ukazują, że pierwsza frakcja otrzymana po wirowaniu 4000 rpm (GO-4krpm) zawiera wielowarstwowe płatki GO, natomiast kolejne wirowania (8000 rpm, 12000 rpm + supernatant) skutkowały otrzymaniem zawiesin o zmniejszającej się powierzchni płatków monowarstwowych.

Drugi etap badań polegał na przeprowadzeniu reakcji fotokatalitycznego otrzymywania wodoru z otrzymanymi frakcjami. Posłużył do tego wcześniej wspomniany we wstępie układ składający się z eozyiny Y, trietanolaminy, siarczanu kobaltu i tlenku grafenu. Pierwsza grupa frakcji GO różniła się czasem sonikacji i wartością absorbancji przy 230 nm. Rysunek 25 przedstawia jak zmieniała się ilość otrzymanego wodoru wraz z wydłużaniem czasu sonikacji. Wraz z jednoczesnym wzrostem sonikacji i wartości absorbancji wzrasta wydajność produkcji wodoru. Dla próbki zawierającej niesonikowany tlenek grafenu, produkcja wodoru wyniosła $1,8 \text{ } \mu\text{moli}$. Natomiast największą ilość wytworzonego H_2 , $6,7 \text{ } \mu\text{moli}$, zaobserwowano dla

próbki, której absorbancja przy 230 nm osiągnęła maksimum, a wcześniejsze badania SEM i AFM wykazały, że zawiera ona głównie płatki monowarstwowe. Dalsze wydłużenie czasu sonikacji powoduje zmniejszenie wydajności fotokatalitycznej układu. Wydłużenie czasu sonikacji o 10 minut spowodowało obniżenie wydajności o 18% i prawie o 40%, gdy sonikowano 60 minut dłużej od momentu osiągnięcia maksimum absorbancji przy 230 nm. Podczas badań z wykorzystaniem drugiej grupy frakcji zaobserwowano obniżenie ilości wytwarzanego H_2 dla frakcji GO-4krpm względem zawiesiny wyjściowej (przed wirowaniem), natomiast najwydajniejszy był układ z użyciem frakcji po wirowaniu 8000 rpm. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na skonstruowanie wniosków o wpływie morfologii GO na fotokatalityczne otrzymywanie wodoru. Wykazano, że FOW można zoptymalizować poprzez wykorzystanie tlenku grafenu w postaci monowarstw o możliwie jak największej powierzchni płatków.



Rysunek 25. Zależność ilości wytworzonego wodoru od czasu sonikacji.

Badania przedstawione w pracy P3 udowodniły istotną rolę morfologii tlenku grafenu na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru, jak również zwróciły uwagę na potrzebę optymalizacji procesu sonikacji podczas przygotowania zawiesiny GO. Ponadto, przedstawiono proste narzędzie do kontrolowania stopnia rozwarstwienia tlenku grafenu, którym jest pomiar absorpcji UV-Vis.

8 PODSUMOWANIE

W zaprezentowanych trzech artykułach naukowych będących dorobkiem publikacyjnym doktorantki zrealizowano postawione cele pracy doktorskiej. Poniżej przedstawiono najważniejsze wnioski i osiągnięcia pracy.

1. Przeprowadzono syntezę dwóch niekowalencyjnych nanohybryd porfiryna/GO z wykorzystaniem neutralnych porfiryn TPPH i ZnTPPH. Zaobserwowano, że oddziaływanie π - π obecne między tymi porfirynami, a arkuszem tlenku grafenu jest wystarczające do utworzenia nanohybrydy i umożliwia ich późniejsze wyizolowanie.
2. Wykazano, że pH mieszaniny porfiryny i tlenku grafenu wpływa na siłę oddziaływania między nimi. Obniżenie pH mieszaniny porfiryny TPPH i tlenku grafenu prowadzi do pojawienia się dodatkowych oddziaływań elektrostatycznych między cząsteczkami TPPH, a arkuszem tlenku grafenu. Te oddziaływania elektrostatyczne wynikają z sprotonowania pierścienia porfirynowego TPPH. Obecność zarówno oddziaływań π - π jak i elektrostatycznych zwiększa siłę oddziaływania między dwoma indywiduami tworzącymi nanohybrydę.
3. Zaobserwowano, że wprowadzenie atomu cynku do pierścienia porfirynowego TPPH prowadzi do osłabienia siły oddziaływania cząsteczki porfiryny z arkuszem tlenku grafenu. Pomiary analizy elementarnej nanohybrzyd wykazały, że na powierzchni tlenku grafenu adsorbuje się prawie trzy razy więcej cząsteczek TPPH niż ZnTPPH.
4. Zbadano mechanizm wygaszania fluorescencji porfiryn TPPH i ZnTPPH przez tlenek grafenu. Wykazano, że dochodzi do statycznego wygaszania emisji porfiryn, a sama nanohybryda nie wykazuje fluorescencji.
5. Opracowano procedurę badań emisji barwników w obecności materiałów grafenowych uwzględniającą wybranie odpowiedniej długości fali wzbudzenia emisji oraz poprawną interpretację jej wygaszania obejmującą korekcję na efekt filtru wewnętrznego I i II rodzaju.
6. Z zastosowaniem czasowo-rozdzielczych pomiarów absorpcji przejściowej zaobserwowano proces fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonej

cząsteczki porfiryny na arkusz tlenku grafenu w nanohybrydach TPPH-GO i ZnTPPH-GO.

7. Zbadano wpływ grubości i wielkości płatków tlenku grafenu na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru. Wykazano, że wydajność układu fotokatalitycznego jest największa, gdy płatki tlenku grafenu są monowarstwowe, a ich powierzchnia jest możliwie jak największa.
8. Przedstawiono prostą metodę monitorowania stopnia rozwarstwienia płatków tlenku grafenu podczas sonikacji jego zawiesiny. Polega ona na pomiarach widm absorpcji UV-Vis zawiesiny tlenku grafenu podczas postępującej w czasie sonikacji i obserwacji zmian wartości absorbancji pasma przy 230 nm. Zawiesina GO zawiera głównie monowarstwowe płatki w momencie, gdy pasmo to osiągnie maksimum swojej intensywności, a dalsze wydłużanie sonikacji nie zwiększa jego intensywności.

Podsumowując, przeprowadzone badania nad nanohybridami porfiryna/materiał grafenowy w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej zaowocowały syntezą i szczegółową charakterystyką spektroskopową nowych materiałów. Wyniki tych badań umożliwiły lepsze zrozumienie zależności między strukturą porfiryny, a siłą oraz charakterem interakcji z materiałem grafenowym. W szczególności, wykorzystanie spektroskopii absorpcyjnej z rozdzielczością czasową pozwoliło na obserwację fotoindukowanego przeniesienia elektronów. Badania przedstawione w pracy udowodniły istotną rolę morfologii tlenku grafenu na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru, jak również zwróciły uwagę na konieczność optymalizacji procesu sonikacji podczas przygotowania zawiesin. Otrzymane wyniki mają istotne znaczenie dla projektowania układów opartych na materiale grafenowym o potencjalnym wykorzystaniu w fotokatalizie i innych obszarach.

9 ANKIETA POZOSTAŁEGO DOROBKU NAUKOWEGO

9.1 Publikacje niewchodzące w skład rozprawy doktorskiej

- E. Krzyszkowska, J. Walkowiak-Kulikowska, S. Stienen, A. Wojcik
Thionine-graphene oxide covalent hybrid and its interaction with light
Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 14412-14423.
IF: 3,906 MNiSW: 100 Liczba cytowań: 16
- A. Lewandowska-Andrałojć, D. Larowska, E. Gacka, T. Pędziński, B. Marciniak
How eosin y/graphene oxide-based materials can improve efficiency of light-driven hydrogen generation: mechanistic aspects
J. Phys. Chem. C, 2020, 124, 2747–2755.
IF: 4,126 MNiSW: 140 Liczba cytowań: 15
- A. Siklitskaya, E. Gacka, D. Larowska, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, Adam Kubas
Lerf-Klinowski-type models of graphene oxide and reduced graphene oxide are robust in analyzing non-covalent functionalization with porphyrins
Sci. Rep, 2021, 11, 7977.
IF: 4,996 MNiSW: 140 Liczba cytowań: 14
- A. Lewandowska-Andrałojć, E. Gacka, T. Pędziński, G. Burdziński, A. Lindner, J. M. O'Brien, M. O. Senge, A. Siklitskaya, A. Kubas, B. Marciniak, J. Walkowiak-Kulikowska
Understanding structure-properties relationships of porphyrin linked to graphene oxide through π - π -stacking or covalent amide bonds
Sci Rep, 2022, 12, 13420.
IF: 4,996 MNiSW: 140 Liczba cytowań: 1

9.2 Rozdziały monografii naukowych

- Krzyszkowska E., Stobiński L., Małolepszy A., Mazurkiewicz-Pawlicka M., Marciniak B., Lewandowska-Andrałojć A., *Niekowalencyjne oddziaływanie porfiryny TPPH z tlenkiem grafenu*, Nauka i przemysł- metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin 2017, 157-160(4); ISBN 978-83-945225-3-7.

9.3 Uczestnictwo w konferencjach naukowych

- E. Krzyszkowska, L. Stobiński, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Noncovalent interaction between 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxyl)-phenyl) porphyrin and graphene oxide*, X Ogólnopolskie Sympozjum: Nauka i Przemysł- metody spektroskopowe w praktyce, 21- 23.06.2017, Lublin (poster);
- E. Krzyszkowska, L. Stobiński, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Noncovalent interactions between 5,10,15,20- tetrakis(4-(hydroxyl)-phenyl) porphyrin and its zinc analogue with graphene oxide*, XI Copernican International Young Scientists Conference, 28.06.2017, Toruń (poster);

- E. Krzyszkowska, L. Stobiński, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Noncovalent interaction between 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxyl)-phenyl) porphyrin and graphene oxide*, 28th International Conference on Photochemistry (ICP 2017), 16-21.07.2017, Strasburg, Francja (poster);
- E. Gacka, L. Stobiński, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Wpływ pH na tworzenie nanohybrydy tlenku grafenu z mezopodstawioną porfiryngą*, I Poznańskie Mikrosymposium Grafenowe, 15.03.2019, Poznań (poster);
- E. Gacka, A. Wójcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Theoretical and spectroscopic characterization of porphyrin/ graphene oxide nanohybrid*, V Krajowa Konferencja „Grafen i inne materiały 2D”, 19-21.09.2019 r., Szczecin (poster).

9.4 Udział w projektach badawczych

- Wykonawca w grantie Nr. 2015/19/D/ST5/00682 z Narodowego Centrum Nauki, „*Synteza i charakterystyka nowych nanohybryd: barwnik/tlenek grafenu/kompleks kobaltu o potencjalnym zastosowaniu do fotokatalitycznego wytwarzania wodoru*”. Kierownik: dr hab. Anna Lewandowska-Andrałojć

9.5 Pozostałe osiągnięcia

- Staż naukowy na Uniwersytecie Notre Dame, IN, USA, Radiation Laboratory
Prowadzono badania nad utworzeniem ogniwa słonecznego z użyciem hybryd tlenku grafenu z porfiryngami, pomiary fotoprądu.
Opiekun naukowy: Prashant V. Kamat
Okres stażu: listopad 2017 (1 miesiąc)
- Zajęcie II miejsca w konkursie na najlepszą prezentację posterową na V Krajowej Konferencji „Grafen i inne materiały 2D”, Szczecin 2019.

ANALIZA BIBLIOMETRYCZNA DOROBKU NAUKOWEGO

- Liczba publikacji z listy JCR: 7
- H-index (Scopus): 5
- Liczba cytowań (data: 19.05.2023) Scopus: 86
- Liczba cytowań bez autocytowań: Scopus: 77
- Sumaryczny IF wszystkich publikacji: IF = 30,639
- Średni IF dla wszystkich publikacji: IF = 4,377
- Suma punktów według listy MNiSW dla wszystkich publikacji: 900
- Średnia liczba punktów za publikację z listy MNiSW: 128,6
- Liczba prac opublikowanych zgodnie z listą MNiSW: 140 (5 prac), 100 (2 prace).

10 CYTOWANA LITERATURA

1. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. *General Introduction To The Chemistry Of Dyes, Some Aromatic Amines, Organic Dyes and Related Exposures*, Volume 99, Lyon (FR), 2010.
2. K. Takanabe, *Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design*, ACS Catal. 2017, 7, 11, 8006–8022.
3. J. S. O'Neill, L. Kearney, M. P. Brandon, M. T. Pryce, *Design components of porphyrin-based photocatalytic hydrogen evolution systems: A review*, Coordination Chemistry Reviews 2022, 467, 214599.
4. E. Nikoloudakis, I. López-Duarte, G. Charalambidis, K. Ladomenou, M. Ince, A. G. Coutsolelos, *Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction*, Chemical Society Reviews 2022, 51, 6965–7045.
5. S. G. E. Amos, M. Garreau, L. Buzzetti, J. Waser, *Photocatalysis with organic dyes: facile access to reactive intermediates for synthesis*, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2020, 16, 1163–1187.
6. Y. Kuramochi, A. Satake, *Porphyrins acting as photosensitizers in the photocatalytic CO₂ reduction reaction*, Catalysts 2023, 13, 282.
7. D. P. Hari, B. König, *Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis*, Chemical Communications 2014, 50, 6688–6699.
8. L. O. Björn, G. C. Papageorgiou, R. E. Blankenship, G. Govindjee, *A viewpoint: Why chlorophyll a?*, Photosynthesis Research 2009, 99, 85–98.
9. M. Trytek, M. Makarska, K. Polska, S. Radzki, J. Fiedurek, *Porfiryny i ftalocyjaniny. Cz. I. Właściwości i niektóre zastosowania*, Biotechnologia 2005, 4, 71, 109–127.
10. G. Dyrda, R. Słota, G. Mele, *Chemosensory porfirynowe. Oddziaływanie 2H-porfiryn z wybranymi akceptorami elektronowymi*, Chemik 2014, 68, 4, 396–401.
11. M. J. Latter, S. J. Langford, *Porphyrinic molecular devices: towards nanoscaled processes*, International Journal of Molecular Sciences 2010, 11, 1878–1887.
12. M. Uttamlal, A. S. Holmes-Smith, *The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins*, Chemical Physics Letters 2008, 454, 4–6, 223–228.
13. M. Gouterman, *Spectra of porphyrins*, Journal of Molecular Spectroscopy 1961, 6, 138–163.
14. S. Akimoto, T. Yamazaki, I. Yamazaki, A. Osuka, *Excitation relaxation of zinc and free-base porphyrin probed by femtosecond fluorescence spectroscopy*, Chemical Physics Letters 1999, 309, 3–4, 177–182.
15. P. G. Seybold, M. Gouterman, *Porphyrins: XIII: Fluorescence spectra and quantum yields*, Journal of Molecular Spectroscopy 1969, 31, 1–13.
16. A. Harriman, *Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 3.—Heavy-atom effects*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 1981, 77, 1281–1291.

17. R. Bonnett, D. J. McGarvey, A. Harriman, E. J. Land, T. G. Truscott, U-J. Winfield, *Photophysical properties of meso-tetraphenylporphyrin and some meso-tetra(hydroxyphenyl)porphyrins*, Photochemistry and Photobiology 1988, 48, 271–276.
18. K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *Photophysical and redox properties of water-soluble porphyrins in aqueous media*, The Journal of Physical Chemistry 1982, 86, 5163–5169.
19. H. N. Fonda, V. Gilbert, R. A. Cormier, J. R. Sprague, K. Kamioka, J. S. Connolly, *Spectroscopic, photophysical, and redox properties of some meso-substituted free-base porphyrins*, The Journal of Physical Chemistry 1993, 97, 7024–7033.
20. M. V. Tesakova, A. S. Semeikin, V. I. Parfenyuk, *Electrochemical properties and antioxidant activity of tetraphenylporphyrin derivatives*, Russian Journal of Electrochemistry 2015, 51, 686–692.
21. K. Rybicka-Jasińska, W. Shan, K. Zawada, K. M. Kadish, D. Gryko, *Porphyrins as photoredox catalysts: experimental and theoretical studies*, Journal of the American Chemical Society 2016, 138, 15451–15458.
22. R. Costa e Silva, L. Oliveira da Silva, A. de Andrade Bartolomeu, T. J. Brocksom, K. T. de Oliveira, *Recent applications of porphyrins as photocatalysts in organic synthesis: batch and continuous flow approaches*, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2020, 16, 917–955.
23. S. Silvestri, A.R. Fajardo, B.A. Iglesias, *Supported porphyrins for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water: a review*. Environmental Chemistry Letters 2022, 20, 731–771.
24. J. M. Park, J. H. Lee, W.-D. Jang, *Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies*, Coordination Chemistry Reviews 2020, 407, 213157.
25. M. Josepha, S. Haridasa, *Recent progresses in porphyrin assisted hydrogen evolution*, International Journal of Hydrogen Energy 2020, 45, 11954–11975.
26. D. Larowska, J. M. O'Brien, M. O. Senge, G. Burdziński, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Graphene oxide functionalized with cationic porphyrins as materials for the photodegradation of rhodamine B*, The Journal of Physical Chemistry C 2020, 124, 15769–15780.
27. K. S. Min, R. S. Kumar, J. H. Lee, K. S. Kim, S. G. Lee, Y.-A. Son, *Synthesis of new TiO₂/porphyrin-based composites and photocatalytic studies on methylene blue degradation*, Dyes and Pigments 2019, 160, 37–47.
28. N. Amiri, M. Guergueb, M. S. Al-Fakeh, M. Bourguiba, H. Nasria, *A new cobalt(II) meso-porphyrin: synthesis, characterization, electric properties and application in the catalytic degradation of dyes*, RSC Advances 2020, 10, 44920–44932.
29. T. Lazarides, M. Delor, I. V. Sazanovich, T. M. McCormick, I. Georgakaki, G. Charalambidis, J. A. Weinstein, A. G. Coutsolelos, *Photocatalytic hydrogen production from a noble metal free system based on a water soluble porphyrin derivative and a cobaloxime catalyst*, Chemical Communications 2014, 50, 521–523.

30. J. Tian, B. Huang, M. H. Nawaz, W. Zhang, *Recent advances of multi-dimensional porphyrin-based functional materials in photodynamic therapy*, Coordination Chemistry Reviews 2020, 420, 213410.
31. J. Kou, D. Dou, L. Yang, *Porphyrin photosensitizers in photodynamic therapy and its applications*, Oncotarget 2017, 8, 81591–81603.
32. B. M. Amos-Tautua, S. P. Songca, O. S. Oluwafemi, *Application of porphyrins in antibacterial photodynamic therapy*, Molecules 2019, 24, 2456.
33. J. Yang, B. Wang, Y. Miao, B. Sun, *Photovoltaic study of photoelectrochemical biofuel cells sensitized by porphyrin derivatives with different substituents*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 2014, 24, 371–380.
34. N. Sadeghi, S. Sharifnia, M. Sheikh Arabi, *A porphyrin-based metal organic framework for high rate photoreduction of CO₂ to CH₄ in gas phase*, Journal of CO₂ Utilization 2016, 16, 450–457.
35. O. Berndt, F. Bandt, I. Eichwurz, H. Stiel, *Picosecond transient absorption of xanthene dyes*, Acta Physica Polonica A 1999, 95, 207–220.
36. A. Lewandowska-Andrałojć, D. Larowska, E. Gacka, T. Pędziński, B. Marciniak, *How eosin Y/graphene oxide-based materials can improve efficiency of light-driven hydrogen generation: mechanistic aspects*, The Journal of Physical Chemistry C 2020, 124, 2747–2755.
37. D. C. Neckers, O. M. Valdes-Aguilera, *Photochemistry of the xanthene dyes*, Advances in Photochemistry 1993, 18, 315–394.
38. J. Dong, M. Wang, P. Zhang, S. Yang, J. Liu, X. Li, L. Sun, *Promoting effect of electrostatic interaction between a cobalt catalyst and a xanthene dye on visible-light-driven electron transfer and hydrogen production*, The Journal of Physical Chemistry C 2011, 115, 30, 15089–15096.
39. P. Chowdhury, H. Goma, A. K. Ray, *Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with Eosin Y-sensitized Pt/TiO₂ photocatalyst in UV, visible and solar light irradiation*, Chemosphere 2015, 121, 54–61.
40. M. Majek, F. Filace, A. J. v. Wangelin, *On the mechanism of photocatalytic reactions with eosin Y*, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2014, 10, 981–989.
41. T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg, *Making hydrogen from water using a homogeneous system without noble metals*, Journal of the American Chemical Society 2009, 131, 9192–9194.
42. D.-M. Yan, J.-R. Chen, W.-J. Xiao, *New roles for photoexcited eosin Y in photochemical reactions*, Angewandte Chemie International Edition 2019, 58, 378–380.
43. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science 2004, 306, 666–669.
44. M. J. Allen, C. Tung, R. B. Kaner, *Honeycomb carbon: A review of graphene*, Chemical Reviews 2010, 110, 132–145.

45. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *Improved synthesis of graphene oxide*, ACS Nano 2010, 4, 8, 4806–4814.
46. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, Solid State Communications 2008, 146, 9–10, 351–355.
47. Y. Wang, Y. Chen, S. D. Lacey, L. Xu, H. Xie, T. Li, V. A. Danner, L. Hu, *Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility*, Materials Today 2018, 21, 2, 186–192.
48. S. Gupta, P. Joshi, J. Narayan, *Electron mobility modulation in graphene oxide by controlling carbon melt lifetime*, Carbon 2020, 170, 327–337.
49. <http://www.matprop.ru>; Autorem strony jest Instytut Fizyko-Techniczny imienia Abrama Ioffego Rosyjskiej Akademii Nauk, dostęp 23 maja 2023.
50. M. Levinstein, S. Rumyantsev, M. Shur, *Handbook series on semiconductor parameters*, World Scientific, London, 1999.
51. M. Li, C. Liu, Y. Xie, H. Cao, H. Zhao, Y. Zhang, *The evolution of surface charge on graphene oxide during the reduction and its application in electroanalysis*, Carbon 2014, 66, 302–311.
52. W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyana, L. Jie, *Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review*, RSC Advances, 2020, 10, 15328–15345.
53. A.R. Monteiro, M.G.P. Neves, T. Trindade, *Functionalization of graphene oxide with porphyrins: synthetic routes and biological applications*, ChemPlusChem 2020, 85, 8, 1857–1880.
54. Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, S. Huang, *Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides*, AIP Advances 2012, 2, 032146.
55. J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Third Edition. Springer 2006.
56. S. Paszyc, *Podstawy fotochemii.*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1992.
57. A. Lewandowska-Andrałojć, B. Marciniak, *Five major sins in fluorescence spectroscopy of light-harvesting hybrid materials*, ACS Energy Letters 2019, 4, 8, 1898–1901.
58. R. Berera, R. v. Grondelle, J.T.M. Kennis, *Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems*. Photosynthesis Research 2009, 101, 105–118.
59. <https://www.edinst.com/blog/pump-probe-transient-absorption-spectroscopy>; Autorem strony jest firma Edinburgh Instruments Ltd., dostęp 23 maja 2023.
60. Y. Xu, L. Zhao, H. Bai, W. Hong, C. Li and G. Shi, *Chemically converted graphene induced molecular flattening of 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphyrin and its application for optical detection of cadmium(ii) ions*, Journal of the American Chemical Society 2009, 131, 13490–13497.
61. A. Wojcik, P. V. Kamat, *Reduced graphene oxide and porphyrin. an interactive affair in 2-D*, ACS Nano 2010, 4, 6697–5706.

62. M. Zhu, Z. Li, B. Xiao, Y. Lu, Y. Du, P. Yang and X. Wang, *Surfactant assistance in improvement of photocatalytic hydrogen production with the porphyrin noncovalently functionalized graphene nanocomposite*, ACS Applied Materials & Interfaces 2013, 5, 1732–1740.
63. S. M. Aly, M. R. Parida, E. Alarousu and O. F. Mohammed, *Ultrafast electron injection at the cationic porphyrin–graphene interface assisted by molecular flattening* Chemical Communications, 2014, 50, 10452.
64. Z. D. Liu, H. X. Zhao and C. Z. Huang, *Obstruction of photoinduced electron transfer from excited porphyrin to graphene oxide: a fluorescence turn-on sensing platform for iron (III) ions*, PLOS ONE 2012, 7, 12, 50367.
65. R. Ge, X. Wang, C. Zhang, S.-Z. Kang, L. Qin, G. Li and X. Li, *The influence of combination mode on the structure and properties of porphyrin–graphene oxide composites*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2015, 483, 45–52.
66. D. Masih, S. M. Aly, A. Usman, E. Alarousu and O. F. Mohammed, *Real-time observation of ultrafast electron injection at graphene–Zn porphyrin interfaces*, Physical Chemistry Chemical Physics 2015, 17, 9015–9019.
67. J. Shu, Z. Qiu, Q. Wei, J. Zhuang and D. Tang, *Cobalt-porphyrin-platinum-functionalized reduced graphene oxide hybrid nanostructures: a novel peroxidase mimetic system for improved electrochemical immunoassay*, Scientific Reports 2015, 5, 15113.
68. K. Lewandowska, N. Rosiak, A. Bogucki, J. Cielecka-Piontek, M. Mizera, W. Bednarski, M. Suchecki and K. Szaciłowski, *Supramolecular complexes of graphene oxide with porphyrins: An interplay between electronic and magnetic properties*, Molecules 2019, 24, 688.
69. M. de Miguel, M. Álvaro, H. García, *Graphene as a quencher of electronic excited states of photochemical probes*, Langmuir 2012, 28, 2849–2857.
70. Q. Luo, R. Ge, S.-Z. Kang, L. Qin, G. Li, X. Li, *Fabrication mechanism and photocatalytic activity for a novel graphene oxide hybrid functionalized with tetrakis-(4-hydroxyphenyl)porphyrin and 1-pyrenesulfonic acid*, Applied Surface Science 2018, 427, 15–23.
71. Y.-J. Yuan, D. Chen, J. Zhong, L.-X. Yang, J.-J. Wang, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, *Construction of a noble-metal-free photocatalytic H_2 evolution system using MoS_2 /reduced graphene oxide catalyst and zinc porphyrin photosensitizer*, The Journal of Physical Chemistry C 2017, 121, 24452–24462.
72. R. Ge, X. Li, S.-Z. Kang, L. Qin, G. Li, *Highly efficient graphene oxide/porphyrin photocatalysts for hydrogen evolution and the interfacial electron transfer*, Applied Catalysis B: Environmental 2016, 187, 67–74.
73. K. Zhu, Q. Luo, S.-Z. Kang, L. Qin, G. Li, X. Li, *The study of a novel cobalt-implanted pyridylporphyrin/graphene oxide nanohybrid for enhanced photocatalytic hydrogen evolution and its electron transfer mechanism*, Nanoscale 2018, 10, 18635–18641.

74. L. Zhang, L. Qin, S.-Z. Kang, G.-D. Li, X. Li, *Graphene/pyridylporphyrin hybrids interfacially linked with rare earth ions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2019, 7, 83588366.
75. D. Huang, J. Lu, S. Li, Y. Luo, C. Zhao, B. Hu, M. Wang, Y. Shen, *Fabrication of cobalt porphyrin. electrochemically reduced graphene oxide hybrid films for electrocatalytic hydrogen evolution in aqueous solution*, Langmuir 2014, 30, 23, 6990–6998.
76. P. Guo, P. Chen, M. Liu, *One-dimensional porphyrin nanoassemblies assisted via graphene oxide: sheetlike functional surfactant and enhanced photocatalytic behaviors*, ACS Applied Materials & Interfaces 2013, 5, 5336–5345.
77. D. D. La, A. Rananaware, M. Salimimarand, S. V. Bhosale, *Well-dispersed assembled porphyrin nanorods on graphene for the enhanced photocatalytic performance*, ChemistrySelect 2016, 1, 4430–4434.
78. D. D. La, R. V. Hangarge, S. V. Bhosale, H. D. Ninh, L. A. Jones, S. V. Bhosale, *Arginine-mediated self-assembly of porphyrin on graphene: a photocatalyst for degradation of dyes*, Applied Sciences 2017, 7, 643.
79. N. El-Shafai, M. E. El-Khouly, M. El-Kemary, M. S. Ramadan, M. S. Masoud, *Self-assembly of porphyrin on graphene oxide in aqueous medium: fabrication, characterization and photocatalytic studies*, Photochemical & Photobiological Sciences 2019, 18, 2071–2079.
80. E. J. Sun, Y. Wang, Y. S. Li, X. Y. Bai, G. J. Sun, S. S. Wang, Y. Chang, *Noncovalently metalloporphyrins functionalized by graphene oxide for photodegradation of methylene blue*, Russian Journal of Inorganic Chemistry 2021, 66, 1973–1979.
81. Pan-Pan Jia, Tai Sun, Muhammad Junaid, Li Yang, Yan-Bo Ma, Zhi-Song Cui, Da-Peng Wei, Hao-Fei Shi, De-Sheng Pei, *Nanotoxicity of different sizes of graphene (G) and graphene oxide (GO) in vitro and in vivo*, Environmental Pollution 2019, 247, 595–606.
82. François Perreault, Andreia Fonseca de Faria, Siamak Nejati, and Menachem Elimelech, *Antimicrobial properties of graphene oxide nanosheets: Why size matters*, ACS Nano 2015, 9, 7, 7226–7236.
83. Y. Shen, X. Zhuab, B. Chen, *Size effects of graphene oxide nanosheets on the construction of three-dimensional graphene-based macrostructures as adsorbents*, Journal of Materials Chemistry A 2016, 4, 12106–12118.
84. R. Yang, J. He, K. Song, Y. Fan, F. Tian, R. Zhu, *Effect of graphene size on photocatalytic performance of ZnIn₂S₄/graphene for hydrogen evolution under visible light*, Chemical Physics Letters 2020, 738, 136863.
85. M. Aleksandrak, P. Adamski, W. Kukułka, B. Zielinska, E. Mijowska, *Effect of graphene thickness on photocatalytic activity of TiO₂-graphene nanocomposites*, Applied Surface Science 2015, 331, 193–199.
86. Z. Mou, Y. Dong, S. Li, Y. Du, X. Wang, P. Yang, S.g Wang, *Eosin Y functionalized graphene for photocatalytic hydrogen production from water*, International Journal of Hydrogen Energy 2011, 36, 15, 8885–8893.

87. C. Fenzl, S. Wilhelm, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, *Optical sensing of the ionic strength using photonic crystals in a hydrogel matrix*, ACS Applied Materials & Interfaces 2013, 5, 1, 173–178.
88. S. Min, G. Lu, *Dye-cosensitized graphene/Pt photocatalyst for high efficient visible light hydrogen evolution*, International Journal of Hydrogen Energy 2012, 37, 14, 10564–10574.
89. S. Min, G. Lu, *Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction*, The Journal of Physical Chemistry C 2011, 115, 28, 13938–13945.
90. C. Kong, S. Minab, G. Lu, *Robust Pt–Sn alloy decorated graphene nanohybrid cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution*, Chemical Communications 2014, 50, 5037–5039.
91. X. Liu, L. Zhao, H. Lai, Y. Wei, G. Yang, S. Yin, Z. Yi, *Graphene decorated MoS₂ for eosin Y-sensitized hydrogen evolution from water under visible light*, RSC Advances 2017, 7, 46738–46744.
92. W. Zhang, Y. Li, S. Peng, *Facile synthesis of graphene sponge from graphene oxide for efficient dye-sensitized H₂ evolution*, ACS Applied Materials & Interfaces 2016, 8, 15187–15195.
93. X. Zhang, T. Peng, S. Song, *Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production*, Journal of Materials Chemistry A 2016, 4, 2365–2402.
94. K. Ladomenou, M. Natali, E. Iengo, G. Charalampidis, F. Scandola, A. G. Coutsolelos, *Photochemical hydrogen generation with porphyrin-based systems*, Coordination Chemistry Reviews 2015, 304–305, 38–54.
95. J. Wang, K. Feng, H.-H. Zhang, B. Chen, Z.-J. Li, Q.-Y. Meng, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, L. Z. Wu, *Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by combining water soluble graphene with cobalt salts*, Beilstein Journal of Nanotechnology 2014, 5, 1167–1174.
96. A. Lukaszewicz, J. Karolczak, D. Kowalska, A. Maciejewski, M. Ziolek, R. P. Steer, *Photophysical processes in electronic states of zinc tetraphenyl porphyrin accessed on one- and two-photon excitation in the Soret region*, Chemical Physics 2007, 331, 359–372.
97. U. Tripathy, D. Kowalska, X. Liu, S. Velate, R. P. Steer, *Photophysics of Soret-excited tetrapyrroles in solution. I. Metalloporphyrins: MgTPP, ZnTPP, and CdTPP*, The Journal of Physical Chemistry A 2008, 112, 5824–5833.

11 ZAŁĄCZNIKI

11.1 Oświadczenia współautorów

Poznań, 31.05.2023

Mgr Ewelina Gacka
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
email: krzyewel@amu.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że:

1) w pracy E. Gacka, A. Wójcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368 mój udział polegał na syntezie hybrydy porfiryna/GO i jej charakterystyce spektroskopowej w zależności od pH (widma absorpcji i emisji) oraz udziale w pomiarach przy wykorzystaniu nanosekundowej i femtosekundowej absorpcji przejściowej oraz przygotowaniu rysunków do manuskryptu. Wkład procentowy mojej pracy oceniam na 30%.

2) w pracy E. Gacka, G. Burdziński, B. Marciniak, A. Kubas, A. Lewandowska-Andrałojć, *Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid*, Phys.Chem.Chem.Phys., 2020, 22, 13456 mój udział polegał na wykonaniu stacjonarnych pomiarów spektroskopowych (widma absorpcji i emisji) oraz czasowo-rozdzielczych pomiarów spektroskopowych (TCSPC i nanosekunda absorpcja przejściowa), opracowaniu wyników danych eksperymentalnych, współudziale w pomiarach femtosekundowej absorpcji przejściowej i interpretacji wyników oraz przygotowaniu pierwszej wersji manuskryptu. Wkład procentowy mojej pracy oceniam na 60%.

3) w pracy E. Gacka, Ł. Majchrzycki, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production*, Scientific Reports, 2021, 11, 15969 mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu pracy, opracowaniu metody rozdzielania zawiesiny tlenku grafenu na frakcje, wykonaniu pomiarów UV-Vis, obrazowaniu techniką AFM i SEM (Figura 1.), przeprowadzeniu serii reakcji fotokatalitycznego otrzymywania wodoru wraz z analizą chromatograficzną, opracowaniu wyników danych eksperymentalnych i przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu. Wkład procentowy mojej pracy oceniam na 60%.

A. Lewandowska-Andrałojć Ewelina Gacka

Prof. UAM dr hab. Anna Lewandowska-Andrałojć
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
Email: alewand@amu.edu.pl

Poznań, 30.05.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że:

- 1) w pracy E. Gacka, A. Wójcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368 mój udział polegał na opracowaniu jej koncepcji, zaplanowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi, interpretacji wyników badań oraz przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Wkład procentowy mojej pracy oceniam na 30%.
- 2) w pracy E. Gacka, G. Burdziński, B. Marciniak, A. Kubas, A. Lewandowska-Andrałojć, *Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid*, Phys.Chem.Chem.Phys., 2020, 22, 13456 mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań i kierowaniu pracami eksperymentalnymi, interpretacji wyników badań oraz sprawdzeniu i wysłaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Wkład procentowy mojej pracy oceniam na 20%.
- 3) w pracy E. Gacka, Ł. Majchrzycki, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production*, Scientific Reports, 2021, 11, 15969 mój udział polegał na kierowaniu pracami eksperymentalnymi, interpretacji wyników badań oraz sprawdzeniu i wysłaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Wkład procentowy mojej pracy oceniam na 20%.

.....
Lewandowska-Andrałojć

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach:

E. Gacka, A. Wójcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368;

E. Gacka, G. Burdziński, B. Marciniak, A. Kubas, A. Lewandowska-Andrałojć, *Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid*, Phys.Chem.Chem.Phys., 2020, 22, 13456;

E. Gacka, Ł. Majchrzycki, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production*, Scientific Reports, 2021, 11, 15969

mój udział polegał na analizie i dyskusji wyników oraz sprawdzeniu manuskryptu. Swoj wkład w każdą z wymienionych prac określam na ok. 5%.



Signed by /
Podpisano przez:

Bronisław
Marciniak

Date / Data:
2023-06-01 08:35

.....

Warszawa, 10.08.2022

dr hab. Adam Kubas, prof. IChF PAN

Instytut Chemii Fizycznej PAN

email: akubas@ichf.edu.pl

tel. +48 22 343 33 56

Oświadczenie

Oświadczam, że w pracach:

- E. Gacka, A. Wójcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368;
- E. Gacka, G. Burdziński, B. Marciniak, A. Kubas, A. Lewandowska-Andrałojć, *Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid*, Phys.Chem.Chem.Phys., 2020, 22, 13456

mój udział polegał na wykonaniu i opracowaniu obliczeń teoretycznych i przygotowaniu części teoretycznej manuskryptu. Swój wkład w każdą z wymienionych prac określłam na 10%.

Signed by /
Podpisano przez:



Adam Kubas

Date / Data:
2022-08-10
08:33

Prof. dr hab. Gotard Burdziński
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2
61-614 Poznań
Email: gotardb@amu.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy E. Gacka, G. Burdziński, B. Marciniak, A. Kubas, A. Lewandowska-Andrałojć, *Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid*, Phys.Chem.Chem.Phys., 2020, 22, 13456 mój udział polegał na wykonaniu eksperymentu femtosekundowej spektroskopii absorpcyjnej i sprawdzeniu manuskryptu. Wkład procentowy mojej pracy oceniam na 5%.


Dokument
podpisany
przez Gotard
Burdziński
Data:
2022.08.09
17:01:28 CEST

.....

Dr. Aleksandra Lindner (panieńskie Wójcik)
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf,
Institute of Ion Beam Physics and Materials Research
Bautzner Landstraße 400, 01328
Drezno, Niemcy
Email: a.lindner@hzdr.de

01.09.2020

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy E. Gacka, A. Wojcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Malolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andralojc, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368 mój udział polegał na konsultacji wyników i sprawdzeniu manuskryptu.

Mój udział szacuję na 5%.



Dr inż. Marta Mazurkiewicz-Pawlicka
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska
Ul. Waryńskiego 1
00-645 Warszawa
Email: marta.pawlicka@pw.edu.pl

15.07.2020

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy E. Gacka, A. Wojcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Malolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andralojc, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368 mój udział polegał na wykonaniu pomiarów analizy elementarnej i analizy termogravimetrycznej dla próbek tlenku grafenu (GO), porfiryny i uzyskanej hybrydy. Swój udział szacuję na 5%.

Marta Mazurkiewicz-Pawlicka

Dr Artur Małolepszy
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska
Ul. Waryńskiego 1
00-645 Warszawa
Email: artur.malolepszy@pw.edu.pl

15.07.2020

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy E. Gacka, A. Wojcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Małolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andralojc, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J. Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368 mój udział polegał na wykonaniu analizy i interpretacji wyników FTIR tlenku grafenu oraz nanohybryd.

Udział procentowy w pracy szacuję na 5%.

..... Artur Małolepszy

Dr hab. Leszek Stobiński
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska
Ul. Waryńskiego 1
00-645 Warszawa
Email: Leszek.Stobinski@pw.edu.pl

15.07.2020

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy E. Gacka, A. Wojcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Malolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andralojc, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368 mój udział polegał na syntezie tlenku grafenu oraz interpretacji uzyskanych wyników analiz fizykochemicznych.

Udział procentowy w pracy szacuję na 5%.


.....

Dr. Gordon Hug
Radiation Laboratory
University of Notre Dame, Notre Dame
46556, United States
Email: Gordon.L.Hug.1@nd.edu

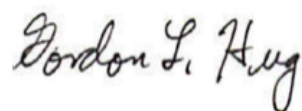
07.15.2020

Declaration of contribution

Herein I declare my individual contribution to the following paper was 5%. Gacka, A. Wojcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Malolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andralojc, *Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior*, J.Phys.Chem. C, 2019, 123, 6, 3368. My contribution to the above-mentioned paper included the following specific tasks:

Provided editorial suggestions on the manuscript

Consulted on specific photochemical issues in the manuscript

A handwritten signature in black ink that reads "Gordon L. Hug". The script is cursive and fluid, with the first letters of each word being capitalized and prominent.

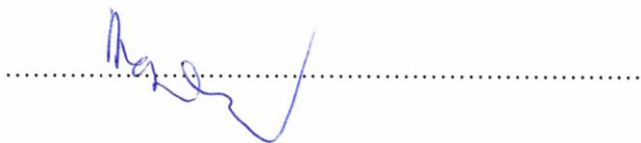
(signature)

dr Łukasz Majchrzycki
Centrum Zaawansowanych Technologii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10
61-614 Poznań
Email: lukmaj@amu.edu.pl

Poznań, 16.08.2022

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy E. Gacka, Ł. Majchrzycki, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, *Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production*, Scientific Reports, 2021, 11, 15969 mój udział polegał na wykonaniu pomiarów mikroskopem sił atomowych i analizie wyników (Figura 4 i 5) oraz na współudziale w przygotowaniu manuskryptu. Swój wkład w/w wymienioną pracę określłam na 15%.



11.2 Publikacje

Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior

Ewelina Gacka,[†] Aleksandra Wojcik,[‡] Marta Mazurkiewicz-Pawlicka,[§] Artur Malolepszy,[§] Leszek Stobiński,[§] Adam Kubas,^{||} Gordon L. Hug,[⊥] Bronislaw Marciniak,[†] and Anna Lewandowska-Andralojc^{*,†}

[†]Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznan, Poland

[‡]Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany

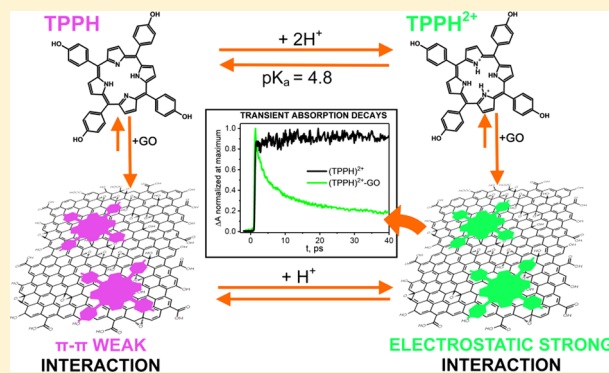
[§]Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology, Warynskiego 1, 00-645 Warsaw, Poland

^{||}Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

[⊥]Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame 46556, United States

Supporting Information

ABSTRACT: Noncovalent nanohybrids between *meso*-(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin (TPPH) and graphene oxide (GO) sheets were studied as a function of pH. The overall charge of the TPPH molecule changes between negative (−4), neutral, and positive (+2) depending on the pH of the solution. Results of Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and elemental analysis confirm successful noncovalent functionalization of GO sheets with TPPH. We applied a number of methods to probe the ground-state as well as the excited-state interaction between the components of the new material. The experimental results were additionally supported by theoretical calculations that included optimizations of the ground-state structures of TPPH and TPPH²⁺ and their complexes with a molecular model of GO. It was demonstrated that both TPPH and TPPH²⁺ molecules can be assembled onto the surface of GO, but it was clearly shown that the stronger interaction with GO occurs for TPPH²⁺. The stronger interaction in the acidic environment can be rationalized by the electrostatic attraction between positively charged TPPH²⁺ and negatively charged GO, whereas the interaction between TPPH^{4−} and GO at basic pH was largely suppressed. Our comprehensive analysis of the emission quenching led to the conclusion that it was solely attributed to static quenching of the porphyrin by GO. Surprisingly, fluorescence was not detected for the nanohybrid, which indicates that a very fast deactivation process must take place. Ultrafast time-resolved transient absorption spectroscopy demonstrated that although the singlet excited-state lifetime of TPPH²⁺ adsorbed on the GO sheets was decreased in the presence of GO from 1.4 ns to 12 ps, no electron-transfer products were detected. It is highly plausible that electron transfer takes place and is followed by fast back electron transfer.



INTRODUCTION

Graphene-based nanomaterials have been extensively explored because of their potential applications, such as solar energy conversion, optoelectronic devices, catalysis, and sensing.^{1–6} Graphene oxide (GO) is a graphene derivative bearing various oxygen-derived functional groups (such as epoxy, hydroxyl, carbonyl, and carboxyl). Because of the lower tendency of GO for aggregation compared to graphene, GO seems to be more appropriate for constructing graphene-based functional materials than graphene itself.^{7–9} GO is usually synthesized by exfoliation of graphite through strong oxidation.^{7,9,10} Although the properties of GO remain inferior to those of pristine graphene, the decoration with numerous oxygen-containing groups at the basal planes of graphene sheets allows

it to form stable aqueous suspensions. This is important for processing and for further derivatization.

One approach is to functionalize GO sheets with molecules that are photochemically active. The concept of dye/graphene materials is that graphene plays the role of an electron mediator/transporter and a supporting matrix for the attached sensitizer, which in turn broadens the light absorption of the nanohybrid into the visible range. The synthesis of dye/GO composites can be achieved via its covalent or noncovalent functionalization.³ Covalently functionalized graphene, owing

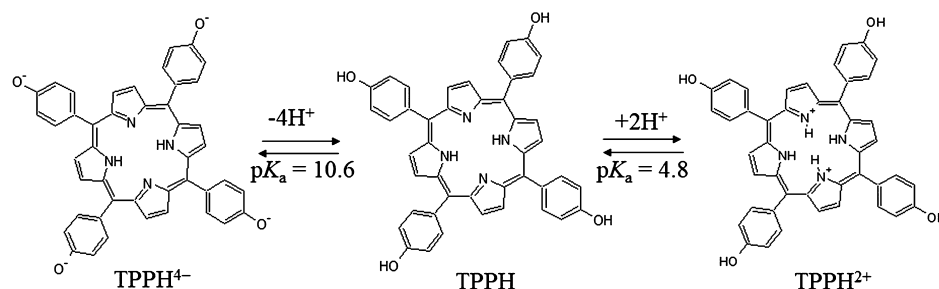
Received: November 24, 2018

Revised: January 10, 2019

Published: January 25, 2019



Scheme 1. Molecular Structure and Ionic Equilibria of 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxy)phenyl)porphyrin



to its sophisticated and low yield synthesis, is limited in its application. The noncovalent strategy relies on molecular interactions, such as π - π stacking, hydrogen bonding, or charge attraction between graphene and organic molecules. The great advantage of this approach is facile synthesis, that is, it requires only mixing of a dye solution with a dispersion of GO.

Among a variety of organic dyes, porphyrins are well studied because of their excellent photoactive properties.¹¹ In the past few years, new porphyrin-/graphene-based materials were explored by a number of research groups.^{1,12–26} Wojcik and Kamat described efficient noncovalent functionalization of reduced GO (RGO) with the cationic porphyrin TMPyP (5,10,15,20-tetra(1-methyl-4-pyridino)porphyrin tetra(*p*-toluenesulfonate)). The authors confirmed, by femtosecond transient absorption and photoelectrochemical measurements, the occurrence of photoinduced electron transfer in TMPyP–RGO nanohybrids.¹⁶ The Zhu group reported enhanced photocatalytic activity toward hydrogen generation in the system where the 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxyl)phenyl)-porphyrin (TPPH) molecules play the role of a photosensitizer adsorbed on the surface of RGO sheets with Pt nanoparticles acting as a dispersed cocatalyst.¹² More recently, Yuan et al. presented a non-noble metal system for photocatalytic H₂ generation that combined Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-*N*-methylpyridyl)porphyrin and RGO with decorated MoS₂ as the catalyst.¹³ Guo has shown that the zinc 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21*H*,23*H*-porphine nanostructures, assembled onto the GO sheets via a surfactant-assisted method, displayed photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B.²⁷ Although significant progress has already been achieved in the field of dye/graphene nanohybrids, further efforts are still required for a knowledge-driven design of materials with desired properties.

In this work, we focused on *meso*-(*p*-hydroxyphenyl)-porphyrin (TPPH) as it is widely used as a photosensitizer.^{12,28–30} There are already several reports on the noncovalent interactive affair between TPPH and GO or RGO, but none of these reports present the influence of pH on the formation of the nanohybrids.^{12,21}

Herein, we describe the preparation of noncovalent nanohybrids between TPPH and GO sheets under acidic, neutral, and basic pH. The interesting aspect attracting us to this noncovalent functionalization of GO is that the overall charge of the TPPH molecule changes between negative (−4), neutral, and positive (+2) depending on the pH of the solution (Scheme 1). TPPH at neutral pH does not possess charge. However, protonation of the imino nitrogens increases the overall charge to +2. On the other hand, deprotonation of the

−OH groups in the substituents at basic conditions introduces a negative charge on TPPH.

Aqueous suspensions of GO sheets are negatively charged; thus, it was expected that the strength of the interaction between the GO and the porphyrin molecule can be modulated by changing the pH. Herein, we report comprehensive studies into the interaction of TPPH with GO as a function of pH. The authors of the paper are aware of only one publication in which the interaction of porphyrin TMAP with GO was examined under two different pH values.³¹

It should also be pointed out that, in the vast majority of reports on GO-based assemblies, the interaction of graphene with the dyes was marked only by fluorescence quenching of organic molecules and/or photocurrent measurements.^{12,32–34} The limited number of techniques applied so far does not allow for a clear determination of the quenching mechanism. Several possibilities should be taken into account and carefully analyzed for the interaction between porphyrin and graphene, that is, electron transfer, energy transfer, and static quenching. In addition, the use of GO, which is a unique material without a well-defined chemical formula, presents challenges for the quantitative analysis of the emission data, which need to be performed with special attention. The presence of GO may distort the emission data because of light absorption and scattering. Moreover, any comparative emission studies require matching absorbances at the excitation wavelength. Thus, our contribution to the work in this area is to provide precise spectroscopic measurements and data analyses that could be helpful for other scientists.

Results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis, and thermogravimetric analysis (TGA) proved that there was efficient noncovalent functionalization of GO sheets with TPPH. At acidic pH, the interaction of TPPH²⁺ with GO was found to be stronger, and it was largely suppressed at basic pH. We employed a number of methods (UV–vis absorption, steady-state and time-resolved fluorescence, and nanosecond and femtosecond transient absorption measurements) to investigate the ground-state as well as the excited-state interaction between the components of the new material. The experimental results were additionally supported by theoretical calculations that included the optimization of the ground-state structure of TPPH and TPPH²⁺ and their complexes with GO along with interaction energy calculations. These comprehensive studies can provide invaluable information that can serve as guidance for fabrication of energy conversion devices.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Materials. 5,10,15,20-Tetrakis(4-(hydroxyl)phenyl)-porphyrin (TPPH) and 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)-porphyrin (TPPOMe) were purchased from Sigma-Aldrich, and graphite powder was purchased from Acros Organics. Ethanol (high-performance liquid chromatography grade) was bought from J.T. Baker. Solutions were prepared with Millipore-distilled water (18 M Ω cm).

Preparation of GO. GO was prepared by oxidizing graphite powder using a modified Hummer's method.⁹ In short, 10 g of graphite powder was mixed with 230 mL of concentrated (98 wt %) sulfuric acid at a temperature below 10 °C. Subsequently, 4.7 g of sodium nitrate and 30 g of potassium permanganate were carefully added to the mixture while the temperature was kept below 10 °C. Then, the mixture was carefully heated to 30 °C and stirred for 2 h. The next step involved adding 100 mL of deionized water. The slurry temperature was raised to 100 °C. In the final step, 10 mL of hydrogen peroxide was added to the mixture. The obtained dark yellow suspension was thoroughly washed and filtrated with deionized water until the pH of the filtrate reached 6.5.

Preparation of the TPPH–GO Hybrid. TPPH (90 mL) solution (1.5×10^{-5} M) (EtOH–H₂O, 1:2 v/v) was mixed with 6.4 mL of aqueous GO suspension (3 mg mL⁻¹), and the pH of the mixture was adjusted to 3.0 by the addition of HCl aqueous solution. The mixture was then stirred at room temperature for 2 h, resulting in TPPH–GO hybrids. Subsequently, the obtained suspension was centrifuged at 12 000 rpm (14 986 rcf) for 90 min. The obtained supernatant was light yellow, and the precipitate was dark brown. TPPH–GO powder was obtained by drying the wet precipitate in an oven for 20 h at 65 °C.

Apparatus. UV–vis absorption spectra were recorded using a two-beam UV–vis spectrometer (Cary 100) scanning from 200 to 800 nm with 1 nm increments. Quartz cells with 10 mm optical lengths were used. Fluorescence spectra were obtained on a LS 50B spectrofluorometer (PerkinElmer) with excitation and emission slits of 10 nm. Emission spectra were obtained on solutions with absorbances at the excitation wavelength not higher than 0.1. Emission was scanned between 500 and 800 nm for all samples. Emission lifetimes were measured using a FluoTime300 spectrometer (PicoQuant) operating in the time-correlated single-photon counting (TCSPC) mode. A light-scattering Ludox solution (colloidal silica) was used to obtain the instrument response function (prompt). Quartz cells with 10 mm optical length were used for all measurements.

Femtosecond transient absorption measurements were conducted using the Solstice Ti:sapphire regenerative amplifier from Spectra-Physics and an optical detection system provided by Ultrafast Systems (Helios). The source for the pump and probe pulses was the fundamental emission at 800 nm. The fundamental output was split into two beams: a pump (95%) and a probe (5%). The pump beam was directed through the TOPAS-Prime-automated optical parametric amplifier from Spectra-Physics to obtain the desired excitation wavelength in the range 290–2600 nm. The probe beam was directed to the Helios: a CCD-based pump–probe TA spectrometer from Ultrafast Systems LLC with an optical delay line allowing delay between the pump and probe up to 3.2 ns. For the detection of the transients, a white light continuum was used, which was

generated from 5% of the fundamental beam by passing it through a sapphire or a calcium fluoride crystal.

The setup for the nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments and the data acquisition system have been previously described in detail.³⁵ LFP experiments employed a Nd:YAG laser (355 nm, 5 mJ, 7–9 ns) for excitation. Transient decays were recorded at individual wavelengths by the step-scan method with a step distance of 10 nm in the range of 300–800 nm as the mean of 10 pulses. Solutions for LFP were deoxygenated with high-purity argon for 15 min prior to the measurements. Experiments were performed in rectangular quartz cells (1 cm $\times$ 1 cm).

Thermal properties of the samples were characterized by TGA (Mettler Toledo TGA/DSC3+). The sample measurements were carried out under an argon atmosphere from room temperature to 900 °C at 10 °C min⁻¹. Attenuated total reflection–FTIR spectra were collected from solid powder on an FTIR spectrometer (Nicolet iS10, Thermo Scientific) (range 400–4000 cm⁻¹). Elemental analysis measurements were obtained by using a Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O analyzer.

Computational Methods. Calculations presented in the manuscript were carried out within the density functional theory (DFT) as implemented in the ORCA 4.0.1 suite of programs.^{36,37} We used the semilocal BP86 functional^{38,39} for geometry optimizations and the hybrid B3LYP functional⁴⁰ to characterize the electronic structure of the examined molecular assemblies. The latter is superior in cases where significant charge transfer is expected and thus provides better ordering of key frontier orbitals.⁴¹ The triple- ζ quality def2-TZVP basis set⁴² was employed throughout the study. The density functionals were supplemented with two a posteriori corrections: (i) D3BJ^{43,44} that accounts for deficiencies in mid- and long-range exchange–correlation potentials, which is important for a proper description of van der Waals interactions and (ii) gCP⁴⁵ that decreases the basis set superposition error in a pairwise manner. Coulomb integrals were evaluated with the resolution of identity approximation using the special def2-TZVP/J fitting basis.⁴⁶ In the case of the B3LYP functional, we employed the COSX approximation⁴⁷ for fast seminumerical calculations of exchange integrals. The obtained structures were subject to numerical second-derivative calculations and possessed only positive eigenvalues. GO was simulated as a 111 atom neutral structure that possesses all of the relevant functional groups such as epoxides, carbonyl groups, or hydroxyl groups. It essentially resembles the model proposed by He and co-workers⁴⁸ and has an extended 2D structure in the nanosized regime (ca. 1.7 $\times$ 1.7 nm). Cartesian coordinates of all the structures relevant to this study are provided in the [Supporting Information](#).

■ RESULTS AND DISCUSSION

Preparation and Characterization of the TPPH–GO Hybrid Nanocomposite. A TPPH solution was mixed with an aqueous suspension of GO and subsequently acidified to pH 3, yielding a dark brown suspension subjected further to centrifugation ([Scheme 2](#)). [Figure 1](#) shows the UV–vis spectra of the suspension before and after centrifuging.

On the basis of the minor peak attributed to the porphyrin detected in the suspension, it was estimated that ca. 90% of the nanohybrid was successfully isolated as the precipitate. Interestingly, suspending again the precipitate resulted in the reconstruction of the UV–vis spectra of the nanohybrid. When

Scheme 2. Schematic Overview of the TPPH–GO Nanohybrid Formation

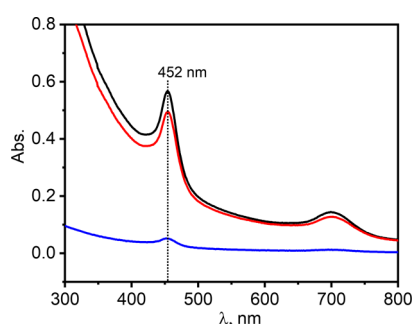
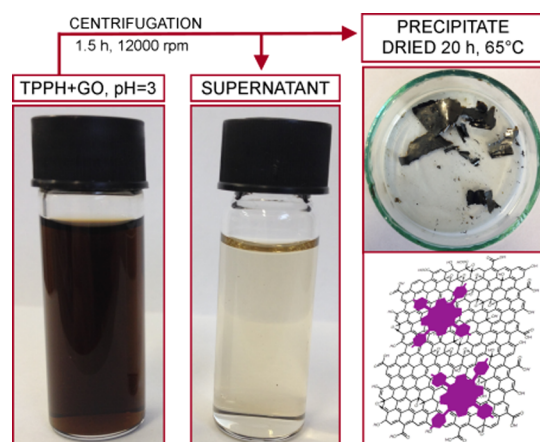


Figure 1. Absorption spectra of TPPH²⁺ with the addition of GO suspension (black line), spectrum of the supernatant after centrifuging (blue line), and suspended precipitate after centrifugation (red line).

the analogous process of nanohybrid formation was performed under neutral pH, a peak at 418 nm, attributed to free TPPH, was found in the UV–vis spectra of the supernatant after centrifugation (Figure S1). This indicates that the interaction between TPPH and GO is rather weak and can be partially destroyed during the centrifuging process. A similar experiment was carried out under basic conditions (pH 11.5), where a weaker interaction between TPPH⁺ and GO sheets was expected because of repulsive interactions. Indeed, the supernatant at pH 11.5 contained all of the dye that was used in the experiment, indicating the precipitation of GO without any porphyrin adsorbed on it (Figure S2). This proves that under basic pH, the formation of the nanohybrids was largely suppressed.

The confirmation for the successful functionalization of GO with porphyrin was derived from TGA. Figure 2 displays the TGA curves of GO, TPPH, and TPPH–GO. The mass loss of about 16% from room temperature to 180 °C for GO can be ascribed to the loss of adsorbed water. The mass loss of about 24% at 215 °C was related to the pyrolysis of unstable oxygen functional groups. Thermal decomposition of GO was completed at 875 °C. In the case of TPPH–GO, the thermal properties are very similar to GO up to 500 °C. Interestingly, above 500 °C, the presence of TPPH in the nanohybrid enhanced the thermal stability of GO. The presence of only 3.3% wt. of TPPH in the nanohybrid (based on the elemental analysis, vide infra) was sufficient to significantly increase the thermal stability of the material.

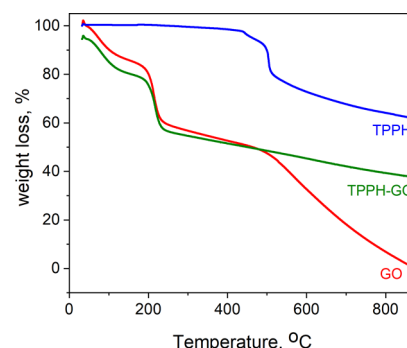


Figure 2. TGA curves of the GO (red), TPPH (blue), and TPPH–GO nanohybrid (green).

Figure 3 displays the FTIR spectra of GO along with the TPPH–GO nanohybrid and TPPH for the purpose of

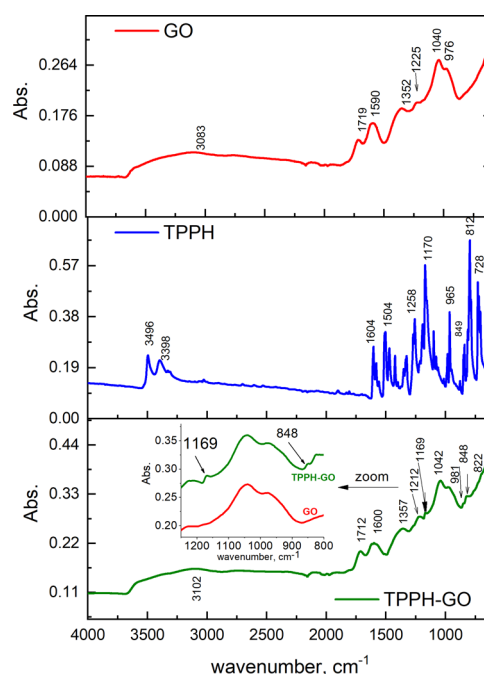


Figure 3. FTIR spectra of the TPPH, GO, and the TPPH–GO nanohybrid.

comparison. The FTIR spectrum of GO shows several bands attributed to oxygen functionalization (Figure 3). The broad peak that occurs around 3000 cm^{−1} can be attributed to the stretching vibrations of the C–OH bond of a hydroxyl group. Other peaks can be detected at 1719 cm^{−1} (stretching vibrations of the C=O bonds in carboxylic and carbonyl groups), 1590 cm^{−1} (skeletal vibrations of the C=C bonds in nonoxidized graphite, which is presumably overlapped with vibration of the O–H bonds in the water molecules, which is present in the sample), 1225 cm^{−1} (stretching vibrations of the C–O bonds), and 1040 cm^{−1} (stretching vibrations of the C–O–C bonds in the epoxy groups). In the FTIR spectrum of TPPH, the absorption band with strong intensity located at 3496 cm^{−1} is assigned to the O–H stretching vibration, and the absorptions at 3398 and 966 cm^{−1} are attributed to stretching and bending vibrations of N–H and C–N, respectively, which are characteristic absorptions of the porphyrin-free base. The bands in the range 1500–1600

cm^{-1} are due to the stretching vibration of $\text{C}=\text{C}$ in the benzene aromatic ring. The bands at 1169 cm^{-1} can be ascribed to the stretching vibrations of the $\text{C}-\text{O}$ of phenols. Bands at 812 and 728 cm^{-1} are related to $\text{C}-\text{H}$ bond bending vibrations of para-substituted phenyls. The TPPH-GO spectrum strongly resembles the spectrum of the pure GO. However, the FTIR spectrum of the TPPH-GO nanohybrid additionally exhibited signals characteristic for the fingerprint region of porphyrin, among others at 848 and 1169 cm^{-1} , which were not present in the spectrum of GO itself. The bands ascribed to TPPH are weak, which is related to the small weight content (3.3%) of TPPH in the nanohybrid.

Elemental analysis provides further confirmation of the effective adsorption of the TPPH molecules to the GO sheets (Table 1). As can be seen in Table 1, the carbon/oxygen ratio

Table 1. Elemental Analysis Results of GO and TPPH-GO

sample	C wt %	H wt %	O ^a wt %	N wt %	S wt %
GO	48.98	2.18	48.21	0.09	0.54
TPPH-GO	51.58	2.57	44.63	0.35	0.16

^aOxygen content was calculated based on $100\% - \text{residue after TGA } [\%] - \text{C } [\%] - \text{H } [\%] - \text{S } [\%]$.

in GO was roughly 1.0, which indicates that GO used in this study was a highly oxidized graphene material. Of particular note is the low level of sulfur (<0.54%). It has been shown in the literature that GO synthesized via Hummers' method, even after extensive washing, tends to have detectable amounts of sulfur.⁴⁹ In the TPPH-GO material, the sulfur content decreased to 0.16%, which indicates that during the nanohybrid synthesis, the sulfur was partially washed away. The presence of porphyrin in the material was confirmed by the increased content of nitrogen in the hybrid. From the elemental analysis data, it was estimated that the prepared composite contains 3.3% of TPPH.

Optical Absorption Spectra. *Absorption Properties of TPPH.* TPPH is only slightly soluble in water; thus, all the experiments were performed in EtOH-H₂O (1:2 v/v) mixtures. The absorption spectrum of TPPH strongly depended on the pH. The UV-vis spectrum of TPPH at neutral pH exhibited a strong Soret band centered at ca. 418 nm ($\epsilon_{411} = 4.2 \times 10^5\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) and four less intense Q-bands at ca. 517, 555, 592, and 650 nm, which are characteristic of the free-base monomer (Figure S3). These spectra are consistent with reported results of earlier studies.⁵⁰ Spectrophotometric titration was employed to determine the acid dissociation constants over a wide pH range. Changes toward

acidic or alkaline pH introduced positive or negative charge, respectively, to neutral TPPH (Scheme 1). The change in spectra upon an addition of acid or base can be attributed to the attachment of two protons to the imino nitrogen atoms of the porphine ring or to the loss of the four protons from the hydroxyl group in the phenol substituents. Titration with hydrochloric acid led to a shift of the Soret band to 448 nm. In addition, a new band arose at 322 nm, and the Q-band (650 nm) was broadened and red shifted to 688 nm. The three other Q bands disappeared under acidic conditions (Figure S3). The significant bathochromic shift of the Q band together with the increase in its intensity in acidic solution might be caused by charge transfer from the phenol groups to the porphyrin core.⁵¹ Theoretical calculations also predicted that the highest occupied molecular orbital (HOMO)-lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) excitation in TPPH²⁺ has charge-transfer character (vide infra). It was found that the pK_a for the protonation of the imino nitrogens of the core is 4.8 (Figure S4), which is in agreement with previously reported data.⁵¹ Thus, at $\text{pH} < 4.8$, the TPPH exists as a diacidic monomer TPPH²⁺. An increase in pH from neutral to alkaline pH caused the formation of the THPP⁴⁻ anion because of deprotonation of the protons from the OH groups. In the UV-vis spectra at alkaline pH, the Soret band was broadened and red shifted toward 434 nm, and the two Q bands at 579 and 666 nm were present. The pK_a of the -OH groups in TPPH was determined to be 10.6 by a pH-dependent UV-vis titration (Figure S4).

Introduction of charge to the TPPH molecule upon changing the pH can influence the strength of its interaction with GO. Thus, it was of interest to investigate the interaction of the three species TPPH²⁺, TPPH, and TPPH⁴⁻ with GO.

Absorption Properties of Porphyrin in the Presence of GO. UV-vis spectroscopy was used to study the ground-state interaction between both components: GO and TPPH under three pH: 1.8, 6.8, and 11.5 (Figure 4).

UV-vis spectra are displayed in Figure 4A for a series of TPPH-GO nanohybrid suspensions (pH 6.8) measured for a constant TPPH concentration of $3.0\text{ }\mu\text{M}$ and for varying GO concentration. It is clear that GO had a remarkable effect on the UV-vis spectra. With increasing GO, the intensity of the porphyrin Soret band at 418 nm disappeared, and a new Soret band at 452 nm gradually increased. An isosbestic point was also observed at 428 nm. The location and number of Q bands changed. Three of the four Q bands completely disappeared, and a new broad band was observed at 699 nm. It can be noticed that the Soret band of TPPH-GO exhibited a significant red shift (34 nm). Our observations are different

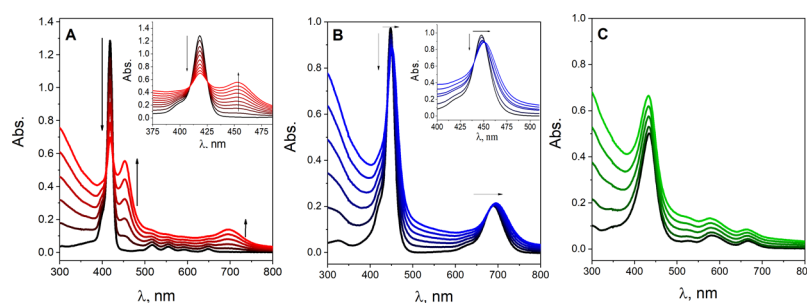


Figure 4. Absorption spectra measured during the process of titration of 3 mL of $3.0\text{ }\mu\text{M}$ EtOH-H₂O (1:2 v/v) solution of (A) TPPH (pH 6.8), (B) TPPH²⁺ (pH 3.0), and (C) TPPH⁴⁻ (pH 11.5) with 0.4 mg mL^{-1} of GO dispersion ($0-0.025\text{ mg mL}^{-1}$), the inset is the same spectra presented only in the Soret band region, spectra were not corrected for the GO absorption.

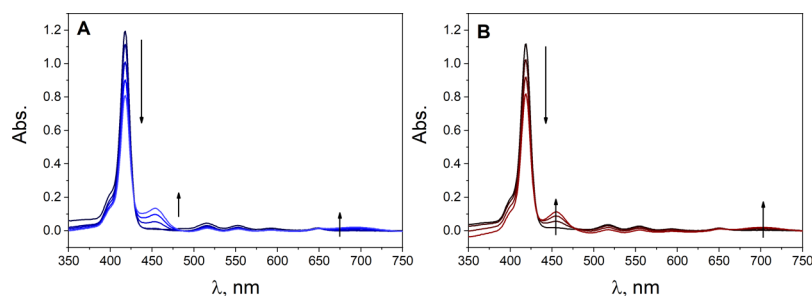


Figure 5. Absorption spectra recorded during the process of titration of 3 mL of 3.0 μM EtOH–H₂O (5:1 v/v) solution of (A) TPPOMe and (B) TPPH, with 2.0 mg mL^{-1} of GO dispersion (0–0.065 mg mL^{-1}), spectra were corrected for the GO absorption.

from the results reported by Zhu and co-workers.¹² In their study, the Q bands did not disappear during the titration but were only shifted in comparison to free TPPH. However, these authors used RGO, for which stronger π – π interactions with TPPH molecules are expected.

The significant similarity between the UV–vis spectra of TPPH–GO nanoassembly in Figure 4A to the UV–vis spectra of TPPH²⁺ can be noticed. It may be explained by a partial charge transfer from the TPPH to the GO sheet, resulting in the formation of positive charge on the porphine core as in TPPH²⁺. This explanation is in agreement with our theoretical calculations (vide infra).

It was observed that the interaction of TPPH with GO was not as strong as for cationic porphyrins such as TMAP or TMPyP reported earlier.^{14–16,18} Even at high GO concentration, 0.025 mg mL^{-1} , the Soret band attributed to free TPPH, unbound to GO, was present in the UV–vis spectra. To estimate what amount of TPPH can be adsorbed on the GO surface, the absorption spectra of GO (0.1 mg mL^{-1}) were recorded with the addition of varying amounts of concentrated TPPH solution (Figure S5). With an increasing concentration of TPPH above 4.3 μM , we observed an increased contribution to the Soret band at 418 nm attributed to the free porphyrin. On the basis of this experiment, the maximum amount of TPPH adsorbed on the GO sheets was estimated to be ca. 0.03 mg per mg of GO. It was reported by Ge et al. that the percentage content of TPPH in the TPPH–GO composite was 3.6%,²¹ which is in good agreement with our work.

The bathochromic shift (34 nm) of the Soret band observed upon nanohybrid formation could be explained by a flattening of the porphyrin molecule. Our hypothesis about TPPH flattening when adsorbed on the GO sheet is supported by the theoretical calculations on TPPH and TPPH–GO, which predict that the dihedral angle between the phenyl and porphyrin plane changes from 61° to 39.9° upon complexation with GO, which may be the reason for the bathochromic shift of the Soret band.

π – π stacking and hydrogen bonding are the two types of interactions that could play a role in the formation of the stable nanohybrid composed of TPPH and GO components. The strength of hydrogen bonding was examined by replacing TPPH porphyrin by *meso*-tetra(4-methoxyphenyl)porphyrin (TPPOMe). The TPPOMe structure is analogous to the structure of TPPH but bears methoxy groups in the phenyl substituents instead of hydroxy groups. Because of the lack of the solubility of TPPOMe in EtOH–H₂O (1:2 v/v), the measurements were carried out in the mixture with higher EtOH content [EtOH–H₂O (5:1 v/v)]. As can be seen in Figure 5A, spectral changes upon titration of TPPOMe

solution with the GO suspension were very similar to those observed during TPPH titration.

It is worth pointing out that significantly higher concentrations of GO were required to monitor the changes in the UV–vis of TPPOMe in comparison to TPPH. To determine whether this was the effect of a weaker interaction of TPPOMe with GO in comparison with TPPH or the effect of the solvent change, the TPPH titration with GO was repeated in an EtOH–H₂O mixture of 5:1 v/v (Figure 5B). The observed spectral changes upon addition of GO to this TPPH solution were less pronounced than in the mixture with the higher water content. It can be concluded that the interaction between TPPH and GO in the mixture richer with ethanol was weaker, but still formation of the supramolecular assembly took place. On the basis of these observations, it can be stated that the strength of the interaction of porphyrin TPPOMe with GO was similar to the strength of the interaction between TPPH and GO. This observation supports the hypothesis that the π – π stacking interaction is required to form efficiently nanoassemblies with GO by simply mixing the solutions of both components. In the work of Ge et al. performed in EtOH, even higher GO concentration (0.16 mg mL^{-1}) was necessary to observe UV–vis changes of TPPH upon GO addition.²¹ This indicates that the solvent plays an important role in the efficiency of nanohybrid formation. On the basis of the experiments with the TPPOMe, it can be concluded that it is the π – π stacking that was responsible for the efficient assembly of TPPH onto the GO sheets.

It was found that the pK_a of the carboxyl group in GO was 4.3; thus at low pH, the carboxyl groups of GO are mostly protonated.⁵² On the other hand, the pK_a for the protonation of the porphyrin core of TPPH was determined to be 4.8. In order to examine whether electrostatic attraction between TPPH²⁺ and GO can favor the formation of the nanohybrid, we performed measurements at pH 3. At this pH, the electrostatic interaction was maximal as most of the porphyrin molecules exist as a dication and still GO has some percentage of deprotonated COOH groups. The absorption spectra of TPPH²⁺ recorded with the addition of GO suspensions at pH 3 are shown in Figure 4B. A stronger interaction of TPPH²⁺ with GO compared to TPPH was expected because of the introduction of positive charge on the porphyrin molecules. During titration of TPPH²⁺ with GO, only small red shifts of the Soret band from 448 to 452 nm and long-wavelength band from 688 to 699 nm were observed (Figure 4B). This indicates that the electronic structure of TPPH²⁺ is not affected as much as TPPH upon their adsorption onto GO sheets. It was postulated that charge transfer occurs during TPPH–GO formation, which significantly affects the electronic structure of

the porphyrin. This hypothesis is in agreement with the theoretical calculations. In the case of TPPH^{2+} , our theoretical calculations did not predict charge transfer for the HOMO–LUMO excitation. In addition, the small red shift (4 nm) of the Soret band can be related to only a small change in the dihedral angle between the phenyl group and the porphine ring (from 39° to 33.7°) upon adsorption onto GO. The lack of any meaningful spectroscopic changes of TPPH^{2+} upon addition of GO does not exclude strong interaction between the moieties. It only indicates that the interaction with GO does not disturb strongly the electronic structure of TPPH^{2+} .

The increase of the interaction strength between porphyrin and GO at pH 3 was confirmed by acidification of the TPPH and GO solution. Addition of the acid to the mixture of free-neutral TPPH molecules not bounded to the GO and TPPH molecules adsorbed on GO shifted the equilibrium toward the formation of TPPH^{2+} –GO (Figure 6). Another argument in

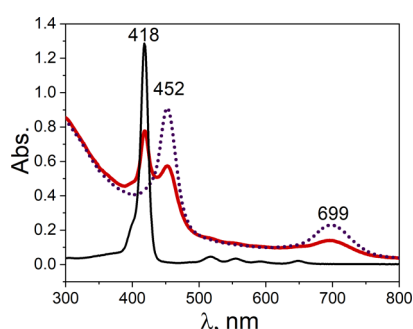


Figure 6. UV–vis absorption spectra of 3.0 μM solution of TPPH (black line), mixture of TPPH with GO (0.025 mg mL⁻¹) (red line), and the same mixture after addition of acid to pH 3 (dotted line).

favor of efficient nanohybrid formation under acidic pH comes from a centrifuging experiment. The centrifugation process of the mixture of TPPH^{2+} and GO allowed for efficient nanohybrid isolation (Figure 1).

The strength of the porphyrin interaction with GO at varying pH was evaluated using GO films. Solutions of 0.025 mg mL⁻¹ GO (EtOH with 5% acetonitrile) were used for GO deposition onto glass slides covered with conducting fluorine-doped tin oxide (FTO). Deposition was performed electrochemically by applying a potential of 60 V for 2 min. During that process, partial reduction of GO occurred. Subsequently, GO films were immersed into solutions containing TPPH (60 μM) at pH 6.8 or 3.0 for 2 h and rinsed with the solvent. After drying the films in air, the absorption spectrum was measured. Obvious peaks around 464 and 726 nm that could be attributed to the absorption of the porphyrin were detected (Figure 7). These absorption bands were red-shifted with respect to the 452 and 699 nm absorption maxima of TPPH–GO in solution and might be related to the partial reduction of GO upon its deposition. It is clear that significantly more porphyrin molecules are adsorbed on the GO film from the TPPH^{2+} solution (pH 3.0). On the basis of the results discussed above, it can be stated that the interaction of TPPH^{2+} with GO sheets is stronger in an acidic environment.

The absorption spectra of TPPH^{4-} recorded with the addition of GO suspension at pH 11.5 are shown in Figure 4C. In the presence of GO, no appreciable changes in the UV–vis spectra of TPPH^{4-} were registered, only an increase in the absorption that could be attributed to the absorption of GO

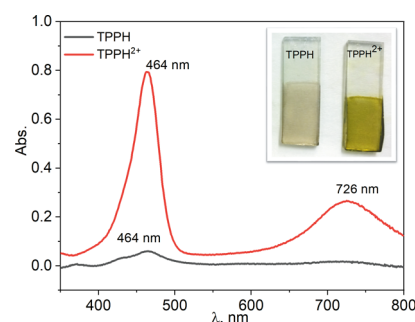


Figure 7. Adsorption of TPPH on GO films monitored by UV–vis spectroscopy. Absorption spectra of the FTO plate coated with GO immersed in solutions of TPPH (pH 6.8) (black line) and TPPH^{2+} (pH 3.0) (red line), spectra corrected for the absorption of GO film itself, inset: photographs of the films.

was observed (Figure 4C). After the centrifugation of the suspension, practically all TPPH^{4-} was left in the supernatant, and GO was collected as the precipitate (Figure S2). This indicates that the interaction between TPPH^{4-} and GO is largely suppressed at basic pH. The weaker interaction of TPPH^{4-} with GO can be explained by the electrostatic repulsion between negatively charged GO sheets and the porphyrin molecules.

Emission Studies. Emission Properties of TPPH and TPPH^{2+} in the Presence of GO. The interaction of the excited state of TPPH with the GO sheets was investigated by emission spectroscopy (Figure 8). One has to be aware that any quantitative analysis of fluorescence data of materials containing graphene is complicated because of, that is, light absorption and scattering by GO. Absorption of light by GO sheets can be taken into account by introducing the equation for the inner filter effect (eq S1).⁵³ In our study, the correction factor for GO absorption of the excitation light amounted to as much as 24% for 0.018 mg mL⁻¹ of GO. The necessity for the use of the inner filter correction is related to the relatively high concentration of GO required for efficient quenching of the emission. Another important issue is that when comparisons are made of emission data, it requires a matching of the absorbances at the excitation wavelength. In the current work, emission experiments for TPPH–GO were performed with the excitation at the isosbestic point, that is, 428 nm, which ensured constant absorbance. TPPH itself has, in EtOH–H₂O (1:2 v/v), a broad emission comprising two unresolved Q(0,0) and Q(0,1) bands at ca. 657 and 719 nm, respectively, with a quantum yield of 0.13 (Figure 8A). These data are similar to those reported earlier for TPPH in chloroform.⁵⁰

A decrease in the TPPH fluorescence intensity is observed with an increasing GO concentration. On the basis of the emission measurements in the presence of graphene, one cannot unambiguously specify what is the quenching mechanism, although quenching of emission is often related to electron or energy transfer.^{12,33,34,54} As TPPH–GO has a different electronic structure as indicated by the change in its UV–vis absorption spectra compared to the absorption spectrum of unbound TPPH, any emission from the complex should be red-shifted compared to that of free TPPH. Upon addition of GO suspension to the TPPH solution, no change in the shape as well as in the position of the peaks in the emission spectra was noticed. Moreover, as presented in Figure S6, the fluorescence excitation spectrum recorded for the TPPH solution after addition of 0.02 mg mL⁻¹ of GO matched

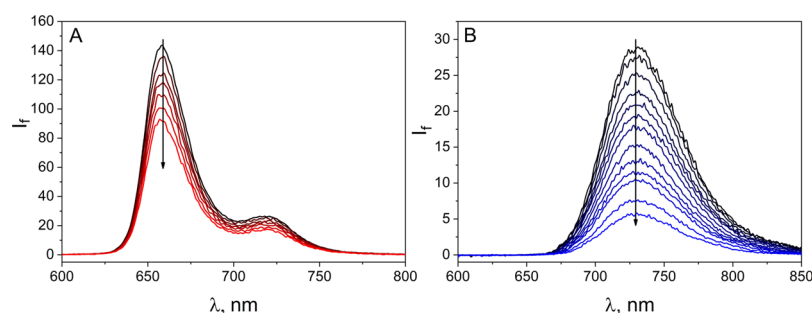
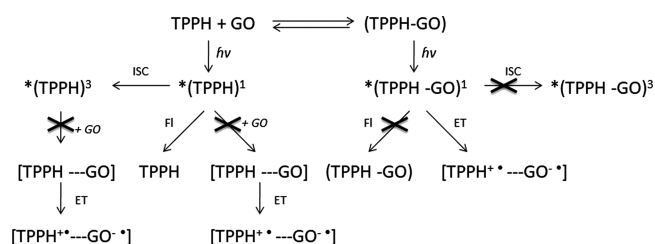


Figure 8. (A) Quenching of the fluorescence of $1.0 \mu\text{M}$ TPPH at pH 6.8 recorded during addition of an aqueous suspension of 0.4 mg mL^{-1} GO ($0\text{--}0.009 \text{ mg mL}^{-1}$), $\lambda_{\text{exc}} = 428 \text{ nm}$, and (B) quenching of the fluorescence of $1.0 \mu\text{M}$ TPPH $^{2+}$ at pH 3.0 recorded during addition of an aqueous suspension of 0.4 mg mL^{-1} GO ($0\text{--}0.009 \text{ mg mL}^{-1}$), $\lambda_{\text{exc}} = 456 \text{ nm}$. Spectra corrected for inner filter effect.

the absorption spectrum of free TPPH. The results discussed above clearly demonstrate that TPPH–GO is not an emissive material and that the observed fluorescence in Figure 8A originates solely from the free TPPH (Scheme 3) in the suspension.

Scheme 3. Possible Deactivation Paths of the Excited States of Free TPPH and Nanohybrid TPPH–GO Discussed in Text (FI—fluorescence, ET—Electron Transfer)



The possible explanation for the lack of measurable emission from the TPPH–GO complex is the existence of a non-radiative process that leads to very quick deactivation of the singlet excited state. The recorded decrease of the fluorescence intensity upon addition of GO to the TPPH solution might also be attributed to quenching (Scheme 3) of an electronically excited state of free TPPH by GO. The question is whether this is due to static or dynamic quenching.

This question was addressed by applying the TCSPC technique. The emission decay profiles of TPPH were monitored in the absence and presence of varying GO concentrations. The fluorescence lifetime calculated from the emission decay in the absence of GO was equal to 9.8 ns (excitation at 405 nm and monitoring at 657 nm). After the addition of GO, no detectable change in the kinetic profiles of the excited state was recorded. One would normally have expected a shortening of the singlet excited state of unbound TPPH if the quenching was the result of a dynamic process induced by GO. There might also be the chance to see the appearance of a second decay associated with any fluorescence of the nanohybrid. Neither of these decays was detected during the TCSPC experiment. Figure 9 displays a comparison of the data obtained from the steady-state and time-resolved emission measurements.

On the basis of the above time-resolved emission experiments, the possibility for dynamic quenching of the singlet excited state of free TPPH by GO can be eliminated (Scheme 3). In order to further confirm that the observed changes in the emission intensity upon addition of GO suspension to the

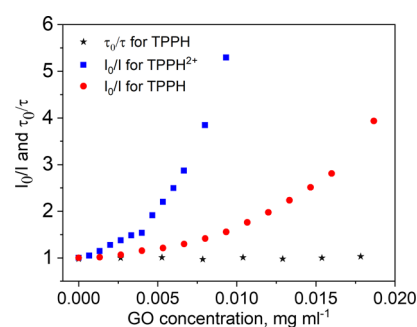


Figure 9. Relationship between fluorescence intensity I_0/I ($I_0 = I_f$ without GO, $I = I_f$ after addition of GO) and GO concentration for TPPH (red symbols) and TPPH $^{2+}$ (blue symbols) and the relationship between fluorescence lifetime τ_0/τ (τ_0 = fluorescence lifetime without GO, τ = fluorescence lifetime after addition of GO) and GO concentration for TPPH.

TPPH solution can be solely attributed to the static quenching, the resolution of the absorption spectra into components was performed (details in the Supporting Information). In short, a multilinear regression analysis was applied to the absorption spectra recorded during the TPPH titration with GO in order to extract the individual concentrations of free TPPH and TPPH adsorbed on the GO surface for a series of different GO concentrations. Such a spectral resolution, which relies on Beer's law, requires isolated reference spectra of all likely species, together with their molar absorption coefficients. The molar absorption coefficients for free TPPH were determined by measuring the UV–vis spectra of a solution of known concentration. The reference spectrum of TPPH adsorbed on GO was obtained based on the experiment described in Figure 6 and making the assumption that all TPPH molecules were adsorbed on GO. By using these two reference spectra, the experimental data were reproduced with reasonably good fit by applying a multilinear regression method. A typical resolution is given in Figure 10A, and the resulting concentration profile for the change of free-TPPH concentration upon addition of GO is displayed in Figure 10B. The change of the free-TPPH concentration during the titration with GO overlapped with the change of the emission intensity upon addition of GO to the solution of constant TPPH concentration ($1.0 \mu\text{M}$). These two sets of data are in very good agreement that undoubtedly proves that the observed decrease of the emission intensity can be solely related to static quenching.

It is worth emphasizing here that, for the studied system, the decrease of the fluorescence intensity cannot be interpreted directly as evidence for an electron or an energy-transfer

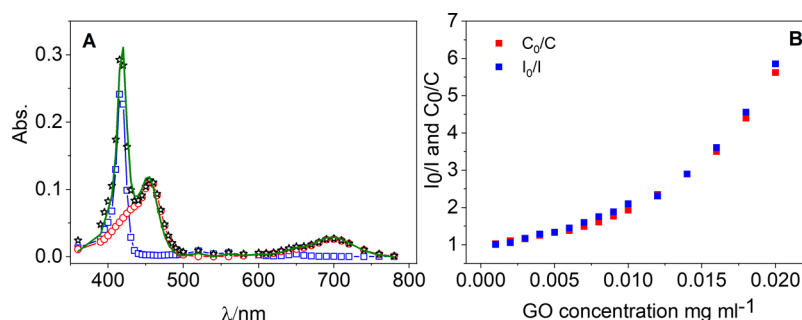


Figure 10. (A) Exemplary resolution of UV-vis spectra for 1.0 μM EtOH-H₂O (1:2 v/v) solution of TPPH (pH 6.8) in the presence of 0.01 mg mL⁻¹ of GO. The symbols represent □ for free TPPH, ○ for TPPH adsorbed on GO, and * for the experimental data; solid green curve is the resulting fit from the regression analysis. (B) Relationship between fluorescence intensity I_0/I and C_0/C ($I_0 = I_f$ without GO), $I = I_f$ after addition of GO, C_0 = initial concentration of free TPPH, C = concentration of free TPPH after addition of GO.

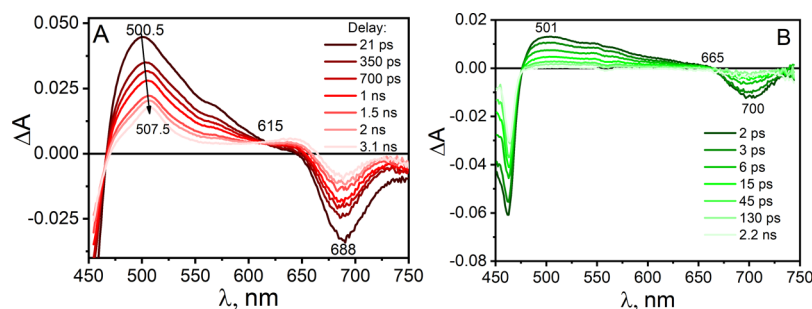


Figure 11. Transient absorption spectra registered at various time delays for (A) TPPH²⁺ (3 μM) and (B) TPPH²⁺-GO ([TPPH²⁺] = 0.3 μM, [GO] = 0.1 mg mL⁻¹) in water (pH 3) following the 420 nm laser excitation.

process. However, lack of detectable emission from the complex TPPH-GO points to the possibility of a very rapid deactivation process of the excited state such as electron or energy transfer.

Upon excitation at 456 nm (an isosbestic point for the titration with GO at acidic pH), TPPH²⁺ (pH 3.0) exhibited a broad fluorescence band over the range of 680–820 nm, with a maximum at 730 nm in the absence of GO. As shown in Figure 8B, we found that the successive addition of GO up to 0.009 mg mL⁻¹ into the TPPH²⁺ solution quenched the emission efficiently. As expected, the decrease of the emission intensity is more pronounced for TPPH²⁺ than for TPPH (Figure 9).

Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy.

To further elucidate the mechanism of the excited-state interaction between TPPH and GO, femtosecond transient absorption spectroscopy was employed. Of special interest was an investigation of a possible electron-transfer process occurring from the singlet excited state of the porphyrin to the GO sheets. The driving force of the electron-transfer reaction was assessed using eq 1⁵⁵

$$\Delta G_{\text{ET}} = E_{\text{ox}}(\text{TPPH}^+/\text{TPPH}) - E_{\text{red}}(\text{GO}/\text{GO}^-) - E_{0-0} \quad (1)$$

where E_{0-0} is the zero-zero transition of the singlet excited state of TPPH, determined from the wavelength at the intersection of the normalized fluorescence and absorption spectra, $E_{0-0} = 1.89$ eV. The oxidation potential of TPPH was taken from the literature ($E_{\text{ox}}(\text{TPPH}^+/\text{TPPH}) = 0.81$ V vs NHE).⁵⁶ It was reported that the degree of the oxidation of GO does not influence the conduction band edge and is always equal to −0.55 V versus NHE.⁵⁷ Using the above-mentioned values and eq 1, the ΔG_{ET} for electron transfer from the TPPH singlet excited state to GO was calculated to be negative, ΔG_{ET}

= −0.53 eV. The negative value for the free-energy change of the electron-transfer process suggests that a photoinduced electron transfer from TPPH to GO is feasible.

Femtosecond transient absorption experiments were performed at pH 3 in order to maximize the interaction between the porphyrin and GO and to minimize the contribution from the free porphyrin to the transient spectra. The singlet excited-state difference absorption measured immediately after the 420 nm laser pulse excitation of TPPH²⁺ at pH 3 showed a strong absorption around 475–600 nm and a Q-band bleach, whose position coincided with the Q band in the UV-vis absorption spectra of TPPH²⁺ (ca. 448 and 688 nm) (see Figure 11A). The singlet excited-state lifetime of TPPH²⁺ obtained from the monoexponential fit to the decay profile at 500 nm was found to be 1.6 ns, which is in good agreement with the same data obtained by the TCSPC technique. Interestingly, the decay of the signal from the singlet excited state over the whole time window of the experiment (3 ns) was not accompanied by any distinct spectral evolution, although small changes were noticeable. As the signal from the ¹(TPPH)* was decreasing, there was simultaneous build-up of the low-intensity signal around 650 nm, together with the isosbestic point at 615 nm. This 650 nm absorption can be identified as the absorption of the TPPH triplet excited state based on the similarity of the transient spectra obtained in the nanosecond flash photolysis experiment (Figure S7). Upon additions of GO to TPPH²⁺, the transient absorption showed very similar spectral features as the spectra registered for the free dye (see Figure 11B). The bleach has shifted to 700 nm as observed in the ground-state UV-vis spectra.

Kinetic traces collected for TPPH²⁺ in the absence and presence of GO for the same time window are given in Figure 12. Although the kinetic profile at 501 nm of the singlet excited

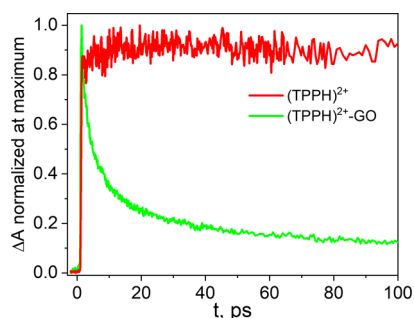


Figure 12. Transient absorption decays at 501 nm in water (pH 3) registered for TPPH^{2+} (red curve) and TPPH^{2+} -GO (green curve) following the 420 nm excitation.

state of free TPPH^{2+} did not decay over the first 100 ps, the analogous kinetic profile of the nanohybrid showed a very fast decay. Once TPPH^{2+} is bound to the GO sheets, its singlet excited-state lifetime was shortened to 12 ps, which is evidence of an efficient interaction between the photoexcited dye molecules and the GO sheets. Even though no electron-transfer products were detected (e.g., the radical cation of the porphyrin), it cannot be excluded that it is an electron transfer that in fact is responsible for the efficient quenching of the TPPH^{2+} singlet excited state by the GO sheets. Such a conclusion can be rationalized by an efficient back electron-transfer process, which would lead to the quenching of the excited state with no observable electron-transfer products. However, partial charge-transfer process and formation of a short-lived complex ($\text{TPPH}^{2+\delta+}\text{-GO}^{\delta-}$) cannot be ruled out. Such a charge-transfer process was previously detected in the oligo-*p*-phenylene bridge zinc porphyrins and chemically converted graphene.²³

On the basis of the similarity to other porphyrin-graphene-type materials for which electron-transfer processes were commonly found in femtosecond transient absorption experiments, it seems reasonable to attribute the fast decay of the singlet excited state of TPPH^{2+} adsorbed on GO to electron-transfer processes.^{16,22} Furthermore, Ge et al. has shown that the introduction of the TPPH porphyrin largely enhanced the photocurrent of GO.²¹ The possibility of energy transfer is highly unlikely because of the minor spectral overlap between the emission of TPPH^{2+} and the absorption of GO. In addition, in the transient absorption spectra, a rise of a signal that could have been attributed to the GO excited state⁵⁸ or a GO bleach that would have followed the decay of the TPPH^{2+} excited singlet state was not detected. Taking all of these considerations into account, electron transfer seems to be the most plausible explanation for the significant shortening of the singlet excited state of TPPH^{2+} .

The residual absorbance of about 10% appeared in all the recorded traces, and it is attributed to the absorption of the singlet excited state of free TPPH^{2+} that was not absorbed onto the GO surface.

Nanosecond Flash Photolysis. Nanosecond transient absorption experiments were performed to probe whether the triplet state of TPPH^{2+} could be quenched by GO. Upon laser excitation at 355 nm, TPPH^{2+} exhibited a strong bleaching of the ground state at 450 and 690 nm and the triplet-state absorption with two bands with maxima at 510 and 645 nm (Figure S7). The triplet lifetime of 100 μs was obtained from a monoexponential fit of the bleach recovery at 440 nm. This value is similar to the reported triplet lifetime of TPPH in

methanol (120 μs).³⁰ The intensity of the transient absorption spectra decreased significantly upon addition of GO, and, at high GO content, the triplet state of TPPH^{2+} is not populated at all. From this observation, it can be concluded that intersystem crossing in TPPH^{2+} cannot compete with the very fast process deactivating the singlet excited state when TPPH^{2+} is complexed to GO. Figure 13 shows kinetic profiles at 440

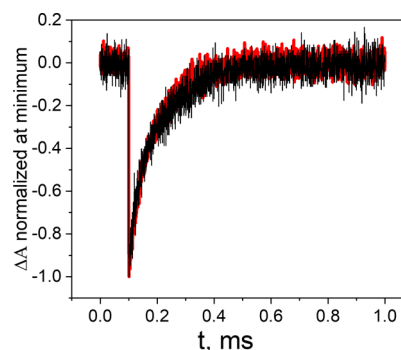


Figure 13. Normalized profiles of bleach recovery monitored at 440 nm obtained during nanosecond LFP (with excitation at 355 nm) of deoxygenated solutions of TPPH^{2+} (5 μM) (red) and for TPPH^{2+} in the presence of GO (0.005 mg mL^{-1}) (black).

nm registered for TPPH^{2+} in the absence and presence of GO upon laser excitation at 355 nm. (The added amount of GO was low enough such that free TPPH^{2+} was still present in the solution.) No change in the bleach recovery was observed upon addition of GO (Figure 13). On the basis of this result, it can be stated that the triplet state of TPPH^{2+} is not quenched by GO, no dynamic quenching.

Theoretical Calculations. DFT calculations at the BP86 + D3gCP/def2-TZVP level were performed to predict the structures of the ground states of TPPH and TPPH^{2+} . The optimized ground-state geometries of these two forms of porphyrin are provided at the top of Figure 14, together with selected bond angles and dihedral angles.

Results of the calculations show that although TPPH brings about a slight out-of-plane distortion from the planar structure of the macrocycle within 5° , the protonation of the porphyrin

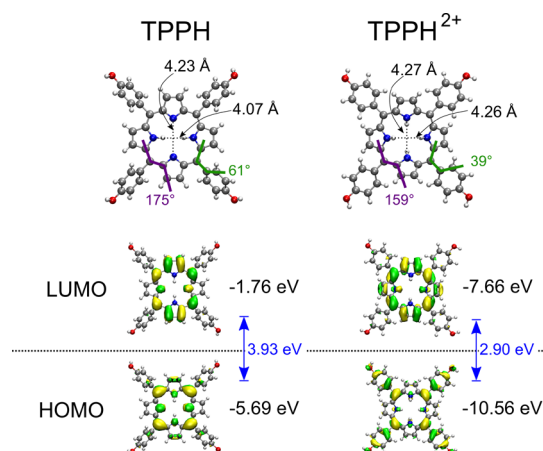


Figure 14. Top: Calculated (BP86 + D3gCP/def2-TZVP) structures of TPPH and TPPH^{2+} . Bottom: ± 0.03 a.u. isosurface plots of HOMO and LUMO along with the corresponding orbital energies obtained at the B3LYP/def2-TZVP level.

core gives rise to a distortion from a planarity of 20° . It can be attributed to repulsive interactions between the H atoms bonded to core N atoms.⁵⁹ In the structure of the TPPH molecule, there are four phenol rings, which are attached to the carbon atoms of the porphyrin core. The phenol fragments are not located in the plane of the porphyrin core because of steric hindrance. With reference to the average plane of the macrocycle, the phenol substituents are tilted by an angle of about 61° for the nonprotonated structures and only about 39° for protonated TPPH²⁺. Thus, the protonation of the porphyrin core, in addition to causing deviation from planarity of the macrocycle, also simply decreases the tilt angles of the phenyl substituent groups. This is in agreement with previous literature findings on meso-substituent porphyrin.⁵⁹

The isosurface plots of HOMO and LUMO for TPPH and TPPH²⁺ are depicted at the bottom of Figure 14. The results of the calculations indicate that for TPPH²⁺, the HOMO has significant contribution at the phenyl rings because of small tilt angles of the phenyl substituents relative to the porphyrin core that allows for efficient hybridization of the phenyl π orbitals with the porphyrin-delocalized orbitals. Thus, the charge-transfer character of the HOMO–LUMO transition in TPPH²⁺ will be more pronounced as compared to TPPH and can be responsible for the appearance of the red-shifted band at 688 nm in the ground-state UV–vis absorption spectra.

Next, we determined the geometric and electronic structures of the complexes of GO with TPPH and TPPH²⁺ (see Figure 15). The main focus was in an elucidation of the difference in

GO. The interaction of TPPH with GO leads to twisting of the side rings relative to the porphyrin core from 61° to 40° . On the other hand, the interaction of protonated TPPH²⁺ with graphene leads to a negligible decrease of the dihedral angle between the plane of porphyrin and side ring from 39° to 34° . This is in agreement with the observed small shift of the Soret band upon the addition of GO. As presented in Figure 15, the HOMO, for both of the investigated complexes, is located on the porphyrin entity. Also, the LUMO for TPPH²⁺–GO is located primarily on the porphyrin entity, whereas for TPPH–GO, the LUMO orbital is located on GO. Thus, the decrease of the dihedral angle by 21° along with the charge-transfer character of the HOMO–LUMO transition for the TPPH–GO complex explains the observed significant changes in its UV–vis spectra, that is, the red shift of the Soret band by 34 nm and the build-up of the new band with a maximum at 699 nm.

In order to compare the strengths of the interaction of TPPH and TPPH²⁺ with GO, the interaction energies were calculated. The values of these energies are -22.4 and -58.0 kcal mol⁻¹ for TPPH–GO and TPPH²⁺–GO, respectively. In agreement with our experimental findings, the theoretical calculations also predict a stronger interaction between TPPH²⁺ and GO than for TPPH and GO. In addition, the center-to-center distance between TPPH²⁺ and GO was found to be 4.4 Å in comparison to 4.55 Å found for the TPPH–GO nanohybrid. Therefore, the effective interaction and electronic coupling matrix element between GO and porphyrin will be stronger in the former case.

CONCLUSIONS

In conclusion, two points should be emphasized. First, the fundamental insight is that quantitative emission measurements for graphene-based materials should take into account the inner filter correction for the GO absorption as well as a careful choice of the excitation wavelength in order to keep constant absorbance. One has to be aware that quantitative analysis of the data derived from absorption and emission data obtained for graphene-based materials needs to be done with caution.

Second, both TPPH and TPPH²⁺ molecules can be assembled onto the surface of GO, but it was clearly shown that the stronger interaction with GO occurred for TPPH²⁺. It was demonstrated, by efficient isolation of the TPPH²⁺–GO complex and film formation, that TPPH²⁺ adsorbed on the GO surface more efficiently than did neutral TPPH. Experimental results are in full agreement with the theoretical calculations. A stronger interaction in acidic environments can be rationalized by the electrostatic attraction between positively charged TPPH²⁺ and negatively charged GO. Such interactions are not present for neutral TPPH. Our comprehensive analysis of the emission quenching led to the conclusion that it is solely attributed to static quenching of porphyrin. Surprisingly, fluorescence was not detected for the nanohybrid, which indicates that a very fast deactivation process must take place. Ultrafast time-resolved transient absorption spectroscopy demonstrates that although the singlet excited-state lifetime of TPPH²⁺ was decreased in the presence of GO from 1.4 ns to 12 ps, no electron-transfer products were detected. It is highly plausible that shortening of the singlet excited-state lifetime of TPPH²⁺ can be attributed to electron transfer and that the lack of observed electron-transfer products is related to fast back electron transfer.

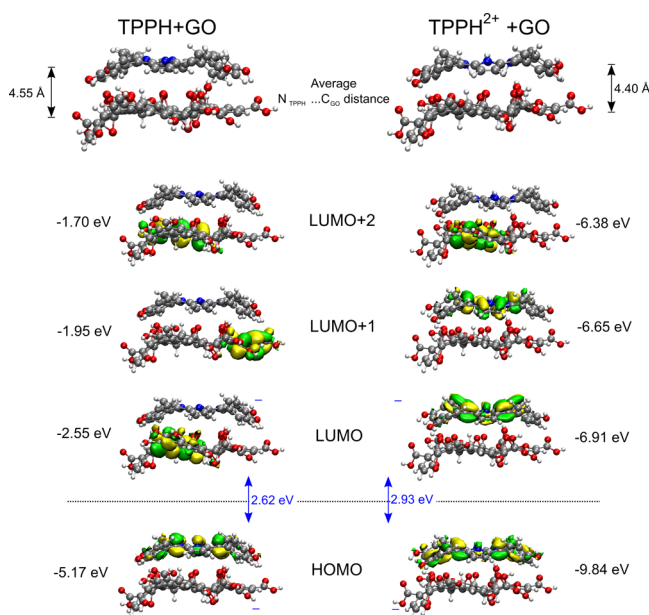


Figure 15. Top: Calculated (BP86 + D3gCP/def2-TZVP) structures of TPPH–GO and TPPH²⁺–GO complexes. Bottom: ± 0.03 a.u. isosurface plots of selected frontier orbitals along with corresponding orbital energies obtained at the B3LYP/def2-TZVP level.

the interaction between TPPH and TPPH²⁺ with GO. The geometry of the TPPH molecule in the complex with graphene differs significantly from the geometry of the isolated TPPH molecule. The main difference can be seen in the reduction of the twisting angles of the phenol rings relative to the plane of the porphyrin core and in the nonplanar configuration of the porphyrin core of the TPPH molecule in the complex with

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11374.

Absorption spectra of TPPH and TPPH⁴⁺ with the addition of GO suspension and spectrum of the supernatant after centrifuging, UV–vis spectra of acid–base titration of TPPH, equation for inner filter effect and detailed information on UV–vis spectra resolution, transient absorption spectra obtained from nanosecond flash photolysis, and Cartesian coordinates for TPPH, TPPH²⁺, GO, and nanohybrids (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: alewand@amu.edu.pl.

ORCID

Aleksandra Wojcik: 0000-0002-5119-7769

Adam Kubas: 0000-0002-5508-0533

Bronislaw Marciniak: 0000-0001-8396-0354

Anna Lewandowska-Andralojc: 0000-0003-3166-2640

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was financially supported by the National Science Centre (project no. 2015/19/D/ST5/00682). The document number is NDRL 5227 from the Notre Dame Radiation Laboratory. The authors are thankful to Dr. T. Pedzinski for his help in femtosecond transient absorption spectroscopy measurements. E.G. thanks the Director of the Notre Dame Radiation Laboratory for a stipend that supported part of this work. A.K. acknowledges Ministry for Science and Higher Education, Poland, for partial support via fellowship no. 093/STYP/11/2016. Access to high-performance computing resources was provided by the Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modelling in Warsaw, Poland, under grant no. G64-9.

■ REFERENCES

- (1) Kiessling, D.; et al. Novel Nanographene/Porphyrin Hybrids—Preparation, Characterization, and Application in Solar Energy Conversion Schemes. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3085–3098.
- (2) Xie, G.; Zhang, K.; Guo, B.; Liu, Q.; Fang, L.; Gong, J. R. Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3820–3839.
- (3) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156–6214.
- (4) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027–6053.
- (5) Lightcap, I. V.; Kamat, P. V. Graphitic Design: Prospects of Graphene-Based Nanocomposites for Solar Energy Conversion, Storage, and Sensing. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2235–2243.
- (6) Kamat, P. V. Graphene-Based Nanoassemblies for Energy Conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 242–251.
- (7) Shao, G.; Lu, Y.; Wu, F.; Yang, C.; Zeng, F.; Wu, Q. Graphene Oxide: The Mechanisms of Oxidation and Exfoliation. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 4400–4409.
- (8) Dave, S. H.; Gong, C.; Robertson, A. W.; Warner, J. H.; Grossman, J. C. Chemistry and Structure of Graphene Oxide Via Direct Imaging. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7515–7522.
- (9) Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Studied by the Xrd, Tem and Electron Spectroscopy Methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2014**, *195*, 145–154.
- (10) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- (11) Ladomenou, K.; Natali, M.; Iengo, E.; Charalampidis, G.; Scandola, F.; Coutsolelos, A. G. Photochemical Hydrogen Generation with Porphyrin-Based Systems. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304*–305, 38–54.
- (12) Zhu, M.; Li, Z.; Xiao, B.; Lu, Y.; Du, Y.; Yang, P.; Wang, X. Surfactant Assistance in Improvement of Photocatalytic Hydrogen Production with the Porphyrin Noncovalently Functionalized Graphene Nanocomposite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1732–1740.
- (13) Yuan, Y.-J.; Chen, D.; Zhong, J.; Yang, L.-X.; Wang, J.-J.; Yu, Z.-T.; Zou, Z.-G. Construction of a Noble-Metal-Free Photocatalytic H₂ Evolution System Using MoS₂/Reduced Graphene Oxide Catalyst and Zinc Porphyrin Photosensitizer. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24452–24462.
- (14) Ye, T.-x.; Ye, S.-l.; Chen, D.-m.; Chen, Q.-a.; Qiu, B.; Chen, X. Spectroscopic Characterization of Tetracationic Porphyrins and Their Noncovalent Functionalization with Graphene. *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *86*, 467–471.
- (15) Xu, Y.; Zhao, L.; Bai, H.; Hong, W.; Li, C.; Shi, G. Chemically Converted Graphene Induced Molecular Flattening of 5,10,15,20-Tetrakis(1-Methyl-4-Pyridinio)Porphyrin and Its Application for Optical Detection of Cadmium(II) Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13490–13497.
- (16) Wojcik, A.; Kamat, P. V. Reduced Graphene Oxide and Porphyrin. An Interactive Affair in 2-D. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6697–6706.
- (17) Wang, Y.; Zhang, Y.; Chen, J.; Dong, Z.; Chang, X.; Zhang, Y. A Photoinduced Electron Transfer System by Graphene Oxide Non-Covalently Linked Porphyrin Antennae in Water. *Electrochemistry* **2015**, *83*, 950–955.
- (18) Masih, D.; Aly, S. M.; Usman, A.; Alarousu, E.; Mohammed, O. F. Real-Time Observation of Ultrafast Electron Injection at Graphene–Zn Porphyrin Interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9015–9019.
- (19) Liu, Z. D.; Zhao, H. X.; Huang, C. Z. Obstruction of Photoinduced Electron Transfer from Excited Porphyrin to Graphene Oxide: A Fluorescence Turn-on Sensing Platform for Iron (III) Ions. *PLoS One* **2012**, *7*, No. e50367.
- (20) Geng, J.; Jung, H.-T. Porphyrin Functionalized Graphene Sheets in Aqueous Suspensions: From the Preparation of Graphene Sheets to Highly Conductive Graphene Films. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8227–8234.
- (21) Ge, R.; Wang, X.; Zhang, C.; Kang, S.-Z.; Qin, L.; Li, G.; Li, X. The Influence of Combination Mode on the Structure and Properties of Porphyrin–Graphene Oxide Composites. *Colloids Surf., A* **2015**, *483*, 45–52.
- (22) Aly, S. M.; Parida, M. R.; Alarousu, E.; Mohammed, O. F. Ultrafast Electron Injection at the Cationic Porphyrin–Graphene Interface Assisted by Molecular Flattening. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10452–10455.
- (23) Umeyama, T.; et al. Preparation and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of a Covalently Fixed Porphyrin-Chemically Converted Graphene Composite. *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 4250–4257.
- (24) Umeyama, T.; Imahori, H. Photofunctional Hybrid Nano-carbon Materials. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3195–3209.
- (25) Umeyama, T.; Hanaoka, T.; Baek, J.; Higashino, T.; Abou-Chahine, F.; Tkachenko, N. V.; Imahori, H. Remarkable Dependence of Exciplex Decay Rate on through-Space Separation Distance

between Porphyrin and Chemically Converted Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28337–28344.

(26) Umeyama, T.; Imahori, H. Electron Transfer and Exciplex Chemistry of Functionalized Nanocarbons: Effects of Electronic Coupling and Donor Dimerization. *Nanoscale Horiz.* **2018**, *3*, 352–366.

(27) Guo, P.; Chen, P.; Liu, M. One-Dimensional Porphyrin Nanoassemblies Assisted Via Graphene Oxide: Sheetlike Functional Surfactant and Enhanced Photocatalytic Behaviors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5336–5345.

(28) Bonnett, R.; White, R. D.; Winfield, U. J.; Berenbaum, M. C. Hydroporphyrins of the Meso-Tetra(Hydroxyphenyl)Porphyrin Series as Tumour Photosensitizers. *Biochem. J.* **1989**, *261*, 277–280.

(29) Chen, Y.; Huang, Z.-H.; Yue, M.; Kang, F. Integrating Porphyrin Nanoparticles into a 2d Graphene Matrix for Free-Standing Nanohybrid Films with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Nanoscale* **2014**, *6*, 978–985.

(30) Bonnett, R.; Charlesworth, P.; Djelal, B. D.; Foley, S.; McGarvey, D. J.; George Truscott, T. Photophysical Properties of 5,10,15,20-Tetrakis(m-Hydroxyphenyl)Porphyrin (m-THPP), 5,10,15,20-Tetrakis(m-Hydroxyphenyl)Chlorin (m-THPC) and 5,10,15,20-Tetrakis(m-Hydroxyphenyl)Bacteriochlorin (M-THPBC): A Comparative Study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 325–328.

(31) Wang, Y. T.; Chang, X. Y.; Zhang, Y.; Zhang, J. Q. Non-Covalent Porphyrin-Graphene Oxide Donor-Acceptor Photoinduced Electron Transfer Nanohybrids as pH Regulated Light-Harvesting Model. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *17*, 9027–9035.

(32) Min, S.; Lu, G. Dye-Sensitized Reduced Graphene Oxide Photocatalysts for Highly Efficient Visible-Light-Driven Water Reduction. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13938–13945.

(33) Min, S.; Lu, G. Dye-Cosensitized Graphene/Pt Photocatalyst for High Efficient Visible Light Hydrogen Evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 10564–10574.

(34) Mou, Z.; Dong, Y.; Li, S.; Du, Y.; Wang, X.; Yang, P.; Wang, S. Eosin Y Functionalized Graphene for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 8885–8893.

(35) Pedzinski, T.; Markiewicz, A.; Marciniak, B. Photosensitized Oxidation of Methionine Derivatives. Laser Flash Photolysis Studies. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 497–506.

(36) Neese, F. The ORCA Program System. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

(37) Neese, F. Software Update: The ORCA Program System, Version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, No. e1327.

(38) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.

(39) Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.

(40) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.

(41) Dreuw, A.; Weisman, J. L.; Head-Gordon, M. Long-Range Charge-Transfer Excited States in Time-Dependent Density Functional Theory Require Non-Local Exchange. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943–2946.

(42) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

(43) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

(44) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

(45) Kruse, H.; Grimme, S. A Geometrical Correction for the Inter- and Intra-Molecular Basis Set Superposition Error in Hartree-Fock

and Density Functional Theory Calculations for Large Systems. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154101.

(46) Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

(47) Izsák, R.; Neese, F. An Overlap Fitted Chain of Spheres Exchange Method. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144105.

(48) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. A New Structural Model for Graphite Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53–56.

(49) Dimiev, A. M.; Tour, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3060–3068.

(50) Rojkiewicz, M.; Kuś, P.; Kozub, P.; Kempa, M. The Synthesis of New Potential Photosensitizers [1]. Part 2. Tetrakis-(Hydroxyphenyl)Porphyrins with Long Alkyl Chain in the Molecule. *Dyes Pigm.* **2013**, *99*, 627–635.

(51) Sobczykński, J.; Tønnesen, H. H.; Kristensen, S. Influence of Aqueous Media Properties on Aggregation and Solubility of Four Structurally Related Meso-Porphyrin Photosensitizers Evaluated by Spectrophotometric Measurements. *Pharmazie* **2013**, *68*, 100–109.

(52) Orth, E. S.; Ferreira, J. G. L.; Fonsaca, J. E. S.; Blaskiewicz, S. F.; Domingues, S. H.; Dasgupta, A.; Terrones, M.; Zarbin, A. J. G. pKa Determination of Graphene-Like Materials: Validating Chemical Functionalization. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *467*, 239–244.

(53) Marciniak, B. Does Cu(acac)₂ Quench Benzene Fluorescence? A Physical Chemistry Experiment. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 998–1000.

(54) Zhang, W.; Li, Y.; Peng, S. Facile Synthesis of Graphene Sponge from Graphene Oxide for Efficient Dye-Sensitized H₂ Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 15187–15195.

(55) Weller, A. Photoinduced Electron Transfer in Solution: Exciplex and Radical Ion Pair Formation Free Enthalpies and Their Solvent Dependence. *Z. Phys. Chem.* **1982**, *133*, 93–98.

(56) Tesakova, M. V.; Semeikin, A. S.; Parfenyuk, V. I. Electrochemical Properties and Antioxidant Activity of Tetraphenylporphyrin Derivatives. *Russ. J. Electrochem.* **2015**, *51*, 686–692.

(57) Yeh, T.-F.; Chan, F.-F.; Hsieh, C.-T.; Teng, H. Graphite Oxide with Different Oxygenated Levels for Hydrogen and Oxygen Production from Water under Illumination: The Band Positions of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22587–22597.

(58) Shang, J.; Ma, L.; Li, J.; Ai, W.; Yu, T.; Gurzadyan, G. G. Femtosecond Pump–Probe Spectroscopy of Graphene Oxide in Water. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*, 094008.

(59) Aydin, M.; Akins, D. L. Geometric and Electronic Properties of Porphyrin and Its Derivatives. In *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*; Stauffer, M. T., Ed.; InTech: Rijeka, 2016; Chapter 10.

Supporting Information

Non-Covalent Porphyrin-Graphene Oxide Nanohybrids: the pH Dependent Behaviour

Ewelina Gacka,^a Aleksandra Wojcik,^b Marta Mazurkiewicz-Pawlicka,^c Artur Malolepszy,^c

Leszek Stobiński,^c Adam Kubas,^d Gordon L. Hug,^e Bronisław Marciniak,^a Anna

*Lewandowska-Andralojc,^{*a}*

^aFaculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614, Poznań,
Poland, alewand@amu.edu.pl

^bHelmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials
Research, Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany

^cFaculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology,
Waryńskiego 1, 00-645 Warsaw, Poland

^dInstitute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224
Warsaw, Poland

^eRadiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, USA

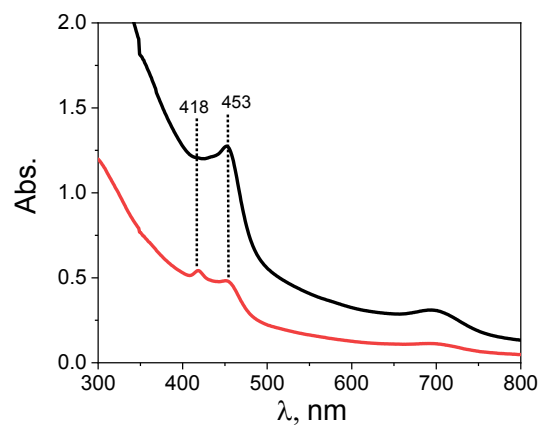


Fig. S1. Absorption spectra of TPPH with the addition of GO suspension (black line), spectrum of the supernatant after centrifuging (red line).

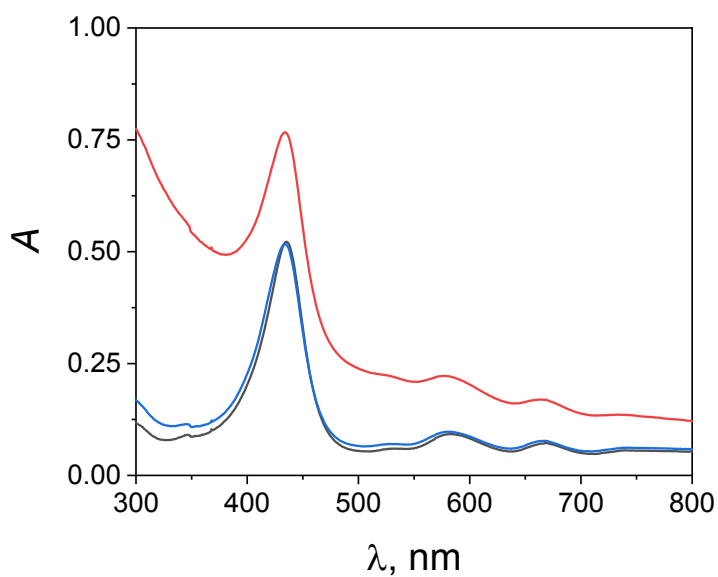


Fig. S2. Absorption spectra of TPPH⁴⁻ (black line) and TPPH⁴⁻ with the addition of GO suspension (red line), spectrum of the supernatant after centrifuging (blue line).

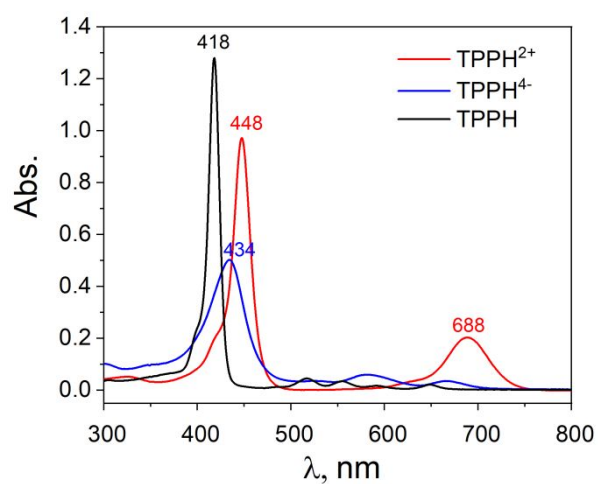


Fig. S3. UV-Vis absorption spectra of 3.0 μM solution of TPPH- (pH 7.0) black line, TPPH^{2+} - (pH 3.5) red line and TPPH^{4-} - (pH 11.5) blue line.

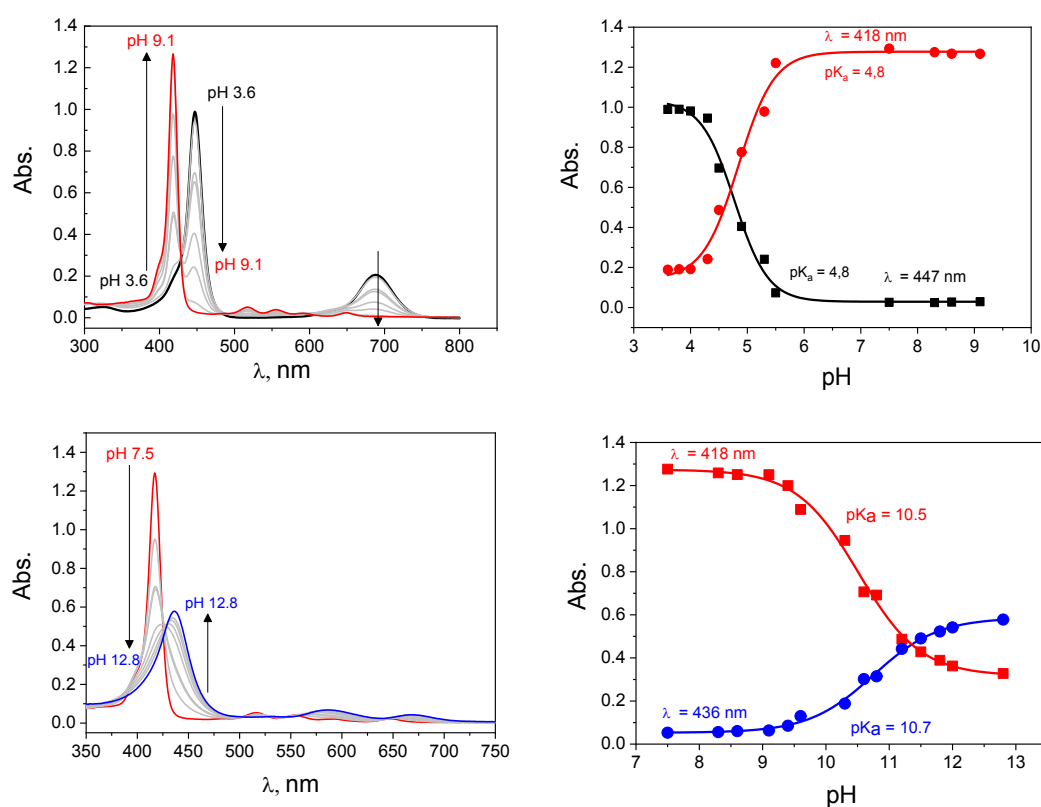


Fig. S4 The absorption spectra recorded during addition of 1 M HCl or 1 M NaOH to solution of TPPH (3 μM) and fitting of Boltzmann function to the relationship between absorbance in maximum and pH value

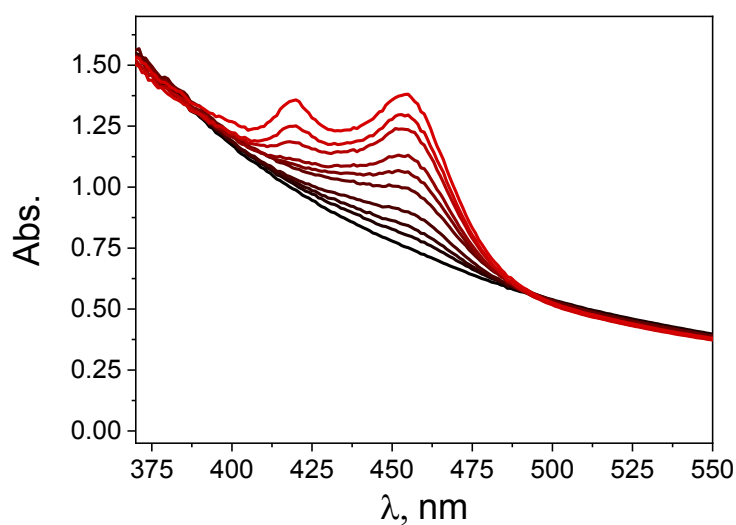


Fig. S5. Absorption spectra recorded during addition of EtOH-H₂O (1:2 v/v) solution of TPPH (0-5.9 μM) to 0.1 mg ml⁻¹ GO in H₂O (3 ml).

Inner filter correction

$$I_f^{corr} = I_f^{obs} \frac{\varepsilon_{TPPH} c_{TPPH} + \varepsilon_{GO} c_{GO}}{\varepsilon_{TPPH} c_{TPPH}} \left(\frac{1 - 10^{-\varepsilon_{TPPH} c_{TPPH} l}}{1 - 10^{-(\varepsilon_{TPPH} c_{TPPH} + \varepsilon_{GO} c_{GO}) l}} \right) = I_f^{obs} \frac{A_{TPPH + GO}}{A_{TPPH}} \left(\frac{1 - 10^{-A_{TPPH}}}{1 - 10^{-A_{TPPH + GO}}} \right)$$

Eq S1

Where:

I_f^{corr} - -emission intensity after correction

I_f^{obs} - measured emission intensity

$A_{TPPH+GO}$ —sum of the absorbance at the excitation wavelength

A_{TPPH} — sum of the absorbance of the TPPH (free and adsorbed on GO Surface)

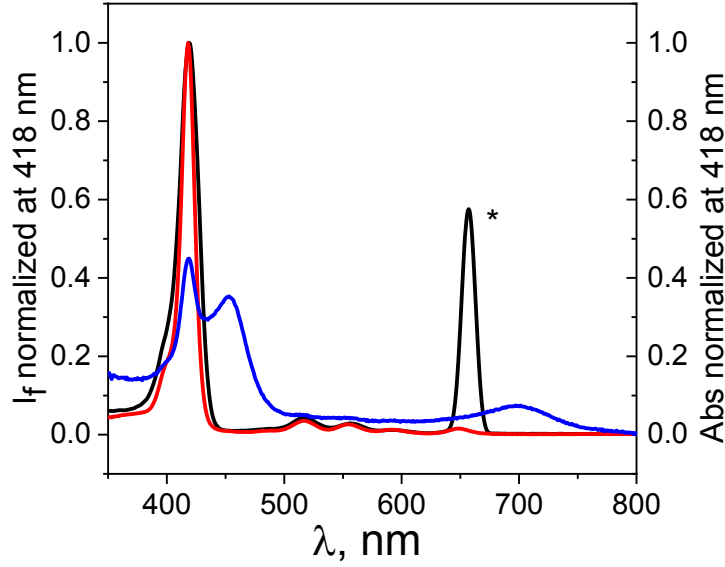


Fig. S6. Normalized fluorescence excitation spectrum of the mixture of TPPH (0.8 μM) and GO (0.02 mg ml^{-1}) (black), absorption spectrum of this mixture (blue) and normalized absorption spectrum of TPPH (0.8 μM) in the absence of GO (red). Asterisk denotes scattered excitation light reaching to the detector.

Resolution of UV-vis absorption spectra.

UV-vis absorption spectra, monitored at various GO concentration, were resolved into specific components (free TPPH and TPPH adsorbed on GO surface) by linear regression according to the general equation:

$$A(\lambda_j, C[\text{GO}]) = \sum_{i=1}^n c_i(c[\text{GO}]) \cdot \varepsilon_i(\lambda_j) \cdot l, \quad j = 1 \dots r$$

where $A(\lambda_j, C[\text{GO}])$ is the observed absorbance at the j th wavelength at a certain GO concentration, $\varepsilon_i(\lambda_j)$ is the molar absorption coefficient of the i th species at the j th wavelength of the observation, $c_i(c[\text{GO}])$ is the concentration of the i th transient, and l is the optical path length. When the molar absorption coefficients of all possible transients present in the system are known at different wavelengths, the set of equations can be solved, in a least-squares fashion, to give the unknown concentrations of the present species $c_i(c[\text{GO}])$. The equation corresponds to r linear equations, one for each wavelength, and n unknowns $c_i(c[\text{GO}])$. If $n < r$, there are more equations than unknowns, i.e., an overdetermined set of equations. In such a

case, the unknowns $c_i(t)$ can be determined by a least-squares regression. This is the strategy for spectral resolutions. Such a spectral resolution requires isolated reference spectra of all likely transients, together with their molar absorption coefficients $\varepsilon_i(\lambda_j)$. In our case spectra before the resolution were corrected for the GO absorption and thus only two individuals were present in the solution: free TPPH and TPPH adsorbed on GO. The molar absorption coefficients for free TPPH was simply determined by measuring the UV-vis spectra of the solution of known concentration. The reference spectra of the TPPH adsorbed on the GO was obtained using the assumption that all TPPH molecules were adsorbed to GO under acidic conditions. The resolution procedure was performed for a set of 20 different GO concentrations which allowed for the construction of the plot presenting the change of the concentration of free TPPH as a function of GO concentration.

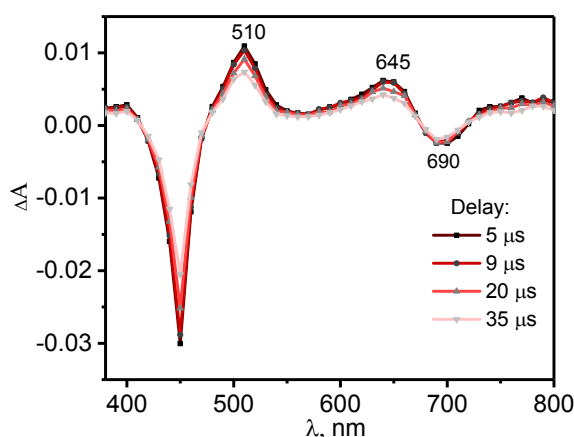


Fig. S7 Transient absorption spectra obtained during laser flash photolysis (with excitation at 355 nm) of deoxygenated solutions of TPPH²⁺ (10 μ M) at pH 3 after different time delays.

Cartesian coordinates

TPPH

C	-0.14217555034958	-1.32534219834898	-2.60498258664249
C	-0.16338180846074	2.14270375092521	0.84326057408350
C	-0.20956823290915	-1.33004925276182	4.33638171146810
C	-0.16126811633689	-4.79824754013119	0.88837772209760
N	-0.15923407107274	0.17317556462163	2.35850567910629
N	-0.17465509783509	0.10601097335590	-0.57640658253261
N	-0.12890836058400	-2.82856652708918	-0.62645824662747
N	-0.20201257885085	-2.76135362295970	2.30748087896480
C	-0.22070982364510	-4.18009252832701	-0.37252483134347
C	-0.21319995131270	-2.58217266988512	-1.97991717265373
C	-0.06678279106247	-0.08672673347444	-1.93140341697790
C	-0.07507922628110	1.46275885454163	-0.39087672732635
C	-0.09866465746582	-4.11817682068157	2.12403310496618

C	-0.12136386699941	-2.56874208010401	3.66443036650227
C	-0.27044829053680	-0.07340593618256	3.70998185432191
C	-0.24804142819021	1.52454137681867	2.10261045760020
C	-0.39239294390358	-4.82483470671166	-1.64261723221782
C	-0.38838640990852	-3.85514297162416	-2.61802910169956
C	0.14724096589920	1.18140673112426	-2.62114375577094
C	0.14254437768069	2.14641523365531	-1.66163213183794
C	-0.44701979843177	2.16902402408929	3.36884663029690
C	-0.46119909672693	1.19928357429172	4.34419511869529
C	0.09292141924168	-4.80179647498004	3.39902168660957
C	0.07817252490470	-3.83690355199525	4.35842809411939
H	-0.52702779811619	-5.89278708323746	-1.77516259567201
H	-0.51787947337721	-3.99366402096088	-3.68590201791913
H	0.31283741952891	1.30398818096355	-3.68704620269936
H	0.30206087911435	3.21263306753413	-1.78980426632911
H	-0.158721771599834	3.23667462824837	3.49817209545111
H	-0.61510831611462	1.33697011074560	5.40886878172392
H	0.24872461835429	-5.86811422832870	3.53073637357894
H	0.21950704980197	-3.96019492909586	5.42779628357327
C	-0.15422132611304	-1.31674778920510	-4.09188881456055
C	0.85580728744722	-1.95452501043053	-4.83311386809528
C	-1.17963185083534	-0.66888241545655	-4.79782008136662
H	1.66836374018542	-2.45085486713355	-4.30106809652135
H	-1.97700498634373	-0.17575664453874	-4.24103147776748
C	0.85045760410078	-1.94680489297455	-6.22517737096438
C	-1.20084251659437	-0.65810754858167	-6.19192124957021
H	1.64351414567468	-2.43053365361446	-6.79564944693354
H	-2.01612600684704	-0.15834584671062	-6.72211408095013
C	-0.18343304358937	-1.29757014037650	-6.91115525595541
C	-0.17409038620882	3.62978654154132	0.82713101303050
C	-1.19435113959405	4.33774903086813	0.16798220130143
C	0.83281241095539	4.36851172660580	1.46691230610643
H	-1.98927264740326	3.77825151638615	-0.32620738946873
H	1.64096238160337	3.83871818769693	1.97259214015581
C	-1.21526150964412	5.72937409435062	0.14624536126069
C	0.82786155782519	5.76296029210924	1.44807480282618
H	-2.01444882233311	6.27429455458585	-0.35653208083710
H	1.63078018419232	6.31945331159249	1.93907292448546
C	-0.19905639852067	6.44859858183886	0.78718553408676
C	-0.24504810693637	-1.33840889389937	5.82294854200399
C	-1.28174302338744	-1.98735464481719	6.51666828901157
C	0.75340773273869	-0.70221885925526	6.57600456539267
H	-2.07031787693291	-2.47919002627811	5.94620614380351
H	1.57449674819699	-0.20493274320824	6.05827472070429
C	-1.32666809022935	-2.00223551690558	7.90767860661447
C	0.72426252827729	-0.71409867269768	7.97025641381334
H	-2.13842464199611	-2.49726155216678	8.44099087487388
H	1.52101209249882	-0.22569008456153	8.53776310326895
C	-0.31872108948136	-1.36447386212189	8.64142177723978
C	-0.17105241770951	-6.28521992219625	0.90405862996784
C	0.84676217973937	-7.02291306354143	0.28045746621946
C	-1.20152679829473	-6.99425781770764	1.54602247541802
H	1.66295129218529	-6.49253775948358	-0.21150396713677
H	-2.00485336349509	-6.43582990464002	2.02765042639392
C	0.84230170549753	-8.41730804290074	0.29820876828539
C	-1.22191947330233	-8.38586683392177	1.56641523211379
H	1.65346038182349	-8.97283515809931	-0.18013834149371
H	-2.02885011969693	-8.93148096109787	2.05586506029385
C	-0.19499232945197	-9.10405390357600	0.94154897473374
H	-0.09002702334043	-0.55033281233436	1.64039964929572
H	-0.07796947431638	-2.10509110214692	0.09318105616126
O	-0.14733018717378	-1.31978430267378	-8.28226543371600
H	-0.92164239219479	-0.83658318896119	-8.62111405252447
O	-0.25643515728556	-10.47358280582834	0.99150109426966
H	0.51625040654910	-10.83610561996720	0.52316334364810
O	-0.40448517846015	-1.40909229063974	10.00978272517404
H	0.35893929146612	-0.93513141480590	10.38438099337960
O	-0.26038008980935	7.81814626903837	0.73497348472719
H	0.50492794650841	8.18147326880650	1.21466176289105

TPPH²⁺

C	-0.17045832342066	-1.34668804056998	-2.62709760505280
C	-0.17400788684409	2.16140629934614	0.85157453061630
C	-0.19908530280019	-1.31689545188896	4.35932855064948
C	-0.17173100201033	-4.82523349763665	0.88073353942100

N	-0.14335370315086	0.18349371709522	2.36927173990500
N	-0.21140934498603	0.16777846645804	-0.64624717611378
N	-0.13076769625118	-2.84682049412022	-0.63601214132019
N	-0.22221623833645	-2.83130494557443	2.37761178526042
C	-0.50779505232785	-4.14920752101725	-0.32046455527600
C	-0.50796502791947	-2.54183123374150	-1.94084346910936
C	0.16736322371224	-0.14755479450437	-1.94906692705597
C	0.16649254563572	1.47326384701322	-0.34123396445268
C	0.15981069861764	-4.13645963371796	2.07586625100628
C	0.14583914602805	-2.51573660443714	3.68330374630968
C	-0.53065888693169	-0.12175850268624	3.67121042556914
C	-0.51777599298245	1.48580367908775	2.05060207029642
C	-1.24063779671724	-4.63778310762533	-1.43649687931332
C	-1.24074267825884	-3.66189036415845	-2.42034850870143
C	0.90421252160991	0.96679495167062	-2.43502121788990
C	0.90383065646422	1.95056771128194	-1.45905863025228
C	-1.25892823203623	1.97457141096821	3.16126431166890
C	-1.26714787661828	0.99857002011865	4.14489937693121
C	0.88910341328451	-4.61266562272319	3.19921941093799
C	0.88018961303873	-3.62890935336439	4.17522203788662
H	-1.75496766237820	-5.59265214048479	-1.45975748554729
H	-1.75389517621333	-3.69383391961663	-3.37561239736300
H	1.42181039211798	0.98894766271829	-3.38816700021775
H	1.41977812749752	2.90438911897153	-1.48949674696936
H	-1.77367312504707	2.92932127684279	3.18008037070914
H	-1.78977522056340	1.02918418358129	5.09503589365162
H	1.40571650042898	-5.56596413223851	3.23425418480993
H	1.38824774413207	-3.65169579377300	5.13349137738940
C	-0.16894595748811	-1.35279108031628	-4.08693129738799
C	0.32178948275501	-2.46641388391979	-4.81258492047732
C	-0.65918118532921	-0.24815118073193	-4.82203008907146
H	0.74531894495261	-3.31240674046500	-4.27121726573246
H	-1.08228681579097	0.60459307579237	-4.29102613937584
C	0.32996664804034	-2.47757851658475	-6.19515235061669
C	-0.66882247806660	-0.25471800117170	-6.20771576746488
H	0.73416703590474	-3.32192500566634	-6.75278292970767
H	-1.07998064249591	0.59534108088129	-6.75612669287454
C	-0.17094035400136	-1.37065377182334	-6.90756490041308
C	-0.17318474274986	3.62152042691250	0.84261743402646
C	-0.66150216511155	4.34562209256752	-0.27295564460929
C	0.31693824866875	4.35809645291148	1.94610817487801
H	-1.08525350873687	3.80315519199450	-1.11812538021256
H	0.73761980244672	3.82809100121004	2.80068658324815
C	-0.66688009201195	5.72824915533154	-0.28742019705197
C	0.32931215787953	5.74386442361009	1.93634021969686
H	-1.06909466617132	6.28464977222054	-1.13352563980063
H	0.74041047958547	6.29349631140153	2.78564430298030
C	-0.16568119716730	6.44219413518912	0.81824007541732
C	-0.21352557047748	-1.31629815810116	5.81913051174980
C	-0.71114194870202	-2.42699452213570	6.54468829445430
C	0.27041994209000	-0.20898729882548	6.55426090151924
H	-1.12974058123624	-3.27516967401437	6.00292334798983
H	0.69889230661604	0.64134711328670	6.02367339003030
C	-0.73204599939005	-2.43279972034195	7.92713373788625
C	0.26735539042805	-0.21021175833313	7.94002982438642
H	-1.14139294583336	-3.27504900888844	8.48419134990656
H	0.67401793223283	0.64162705103444	8.48902421759417
C	-0.23739787410660	-1.32323026077918	8.63970322728563
C	-0.16951557700931	-6.28478693525424	0.88907452063487
C	0.32425895474149	-7.02024714225777	-0.21389439429956
C	-0.66014230296284	-7.01013777022875	2.00314072404864
H	0.74714875519935	-6.48940044231432	-1.06684299189219
H	-1.08695960434382	-6.46879395798463	2.84747662336071
C	0.33784045753844	-8.40579351466797	-0.20503608836057
C	-0.66444441058326	-8.39260918134600	2.01648449913081
H	0.75177929673780	-8.95444690574309	-1.05358647769042
H	-1.06854782198676	-8.94997207746888	2.86105491368587
C	-0.15969879061331	-9.10529699458816	0.91140494321917
H	0.62048830620016	-0.29540747052486	1.90069241595742
H	0.63044877592968	-2.36896472291767	-0.16209629930029
O	-0.14403633620951	-1.44744114896999	-8.25333466431981
H	-0.50081845043276	-0.63180120374592	-8.65290744869908
O	-0.18281117767102	-10.45084534851982	0.99026090473069
H	0.17604308144793	-10.85084830628232	0.17572165245193
O	-0.2766599905070	-1.39465543720914	9.98546469738124
H	0.07716867897665	-0.57779371201418	10.38510514336403

O	-0.18958639682323	7.78800671778264	0.73824320374244
H	0.16732416057213	8.18861030245136	1.55327452460601
H	-0.98360869990892	-0.29767031924195	-0.17741271327829
H	-0.99237278025528	-2.36795322647415	1.90333843588973

GO

C	20.61347990908867	-16.76637556838501	-1.49690371984170
C	19.16326764998639	-16.76842576368421	-1.20182031335626
C	21.22707922959028	-17.92100639973357	-1.85511496141861
C	18.44052247997080	-18.10264858399977	-1.08301918618997
C	20.52873355043432	-19.18103683959837	-1.93642003280525
C	19.21900570416607	-19.29981099229036	-1.60058085088965
C	20.52277384206702	-14.21452630840817	-1.47157670760669
C	19.24077188568592	-14.46164510508935	-2.25534931093043
C	21.38456522994691	-15.49216821487985	-1.29567586622786
C	18.42446235209941	-15.54582744210190	-1.57082669979114
C	20.49932978053773	-11.62814979674462	-1.97029404948691
C	19.13975402385449	-11.86313781883857	-2.60435842776056
C	21.17116214267218	-12.87454160750576	-1.42073136829102
C	18.46701000210707	-13.19484593351298	-2.59606557507153
C	20.56768784672333	-9.46168171534389	-3.18366771937600
C	19.09299531673916	-9.36601227413350	-2.97624862229052
C	21.22862860343330	-10.62845218203878	-2.83310199137131
C	18.33150228762283	-10.59374050294828	-2.68394855342347
C	20.56201548296904	-7.24698986098123	-4.22204549917502
C	19.11844302987120	-7.22514045600817	-4.17994029398617
C	21.24219105029914	-8.34897824680957	-3.76476752023871
C	18.40721983847529	-8.23418470405941	-3.62384251751339
C	16.91708625662022	-8.25220131496020	-3.70617230695572
C	16.16054211375262	-9.54987893296868	-3.54356016897420
C	16.96243225862469	-10.81404370786403	-3.27624053356730
C	16.26646969455879	-11.90689730268248	-2.49869827831475
C	16.98670440224833	-13.21858417419772	-2.45009787814526
C	16.30377308451259	-14.34681573153410	-2.07590769233911
C	16.96228676300041	-15.60553137683798	-1.80994048287068
C	16.29940239120059	-16.81094839455346	-1.68574859366543
C	16.99329502483872	-18.06916470822253	-1.55444959028656
C	16.36724528098033	-19.28025673053367	-1.74669004637963
C	18.47926928110279	-20.54714435499690	-1.55557856564814
C	17.10631364369715	-20.49646723908599	-1.56171785624946
C	14.81817952244317	-16.85851577588295	-1.67538839617368
C	14.10285703213851	-18.13385719935184	-1.99045163850865
C	14.90765324720944	-19.42806819856334	-2.12177843731492
C	14.82830855941618	-14.29226113147392	-1.89830618491042
C	14.09572802315968	-15.56037738017010	-1.75702054500874
C	14.80782209174105	-11.85488534942096	-2.36161594677346
C	14.05406910213443	-13.14137021624805	-2.52174536359770
C	14.72169050437895	-9.54735350669167	-3.23325018118211
C	14.07279312377931	-10.63421280836349	-2.75771765326220
C	12.80302705172209	-18.07076694930930	-2.69244243279783
C	12.50751011512140	-19.00515442640580	-3.62948918863158
C	14.62037094118030	-20.17968993726586	-3.40717274716913
C	13.42844891415718	-20.03870951073654	-4.03158495672287
C	12.68485939851060	-15.51224430411380	-2.27077738605712
C	12.04254910240240	-16.78845722025674	-2.70474653442411
C	12.59524573977894	-13.08746718448688	-2.09454862441844
C	11.95437405471676	-14.27096789944521	-1.93135212789103
C	12.64807543140518	-10.61843416017156	-2.44904099588358
C	11.95546835770469	-11.76597526330977	-2.03826983820972
C	22.09186673148387	-15.47936714622949	0.06799970347505
O	23.03748888547885	-14.75200474328656	0.34416833048150
O	21.60021126309137	-16.36537664121715	0.94536598994327
C	19.16421285829812	-21.85983940829617	-1.56423264164874
O	20.35859514590552	-22.05231476178465	-1.74287886518498
O	18.30900706092233	-22.90722609522928	-1.34590952648840
O	22.57625744673265	-17.90296508315196	-2.10759757489261
O	22.50858479795211	-12.69276258766465	-1.23340281857295
O	22.48784421351598	-10.90434565477571	-3.19118500627303
O	18.77091448980132	-15.80547887978373	-0.17442642446198
O	20.38415264340242	-13.37820432936436	-0.30151678671432
O	19.02809090670428	-12.60530230599851	-3.83242456772975
O	21.24972113406321	-6.06955734498353	-4.77806785421512
O	20.69095863152554	-5.07011529963914	-5.20229348286969
O	22.61747265496295	-6.18924144852815	-4.78279769863945
C	16.18475550250810	-6.96535815158080	-3.37004718642361

O	15.23401737423470	-6.52338141392560	-3.97792597707019
O	16.71632402207825	-6.38579019526154	-2.26498333606483
C	10.55264681533860	-11.69354556099045	-1.59751959862898
O	9.87319051141878	-12.57379658524417	-1.10469419434048
O	9.96672681264113	-10.43440601607806	-1.78105971280522
C	10.53864681496731	-16.90602538019573	-2.61243723523835
O	9.98080353731777	-17.68153401795301	-1.86427704657767
O	9.88600155465994	-16.04285349699146	-3.43145550076634
O	15.57873835851365	-21.07169471840118	-3.77587715870963
O	14.18882393619270	-17.66734582130723	-0.62851942312221
O	12.59318002743729	-15.87143569830815	-3.68998846299710
O	14.36281362689688	-14.73340528181916	-0.60402174457832
O	12.11004160677889	-9.39745508595564	-2.56420142194263
O	15.64893716432677	-11.61661756134675	-1.19885452754152
O	16.40642855068739	-8.94723357450836	-4.85287666230630
O	18.50766938450647	-9.66560913353893	-1.61232428396045
H	18.36204585768094	-18.28077918738654	0.01419638588370
H	21.08576200343587	-20.08010769016713	-2.20266354451492
H	19.53822349344984	-14.88218345037439	-3.23356892653373
H	22.20543988083100	-15.44207798235614	-2.03110980584034
H	20.25067776320421	-11.05756101045081	-1.05695732138825
H	18.62051529207574	-6.36485235233275	-4.62999072277746
H	22.33435416555544	-8.32626369995028	-3.80516787579195
H	17.14735840911113	-11.25763574795211	-4.26895018073782
H	16.55294044363065	-21.43154365652431	-1.52070911522879
H	14.46399623658375	-20.07845619054602	-1.33489676196551
H	14.05978027995422	-13.32994740972374	-3.61486043691127
H	14.17128562415387	-8.64146726059165	-3.48260251504629
H	11.58160920302063	-18.90749678492740	-4.19940780460133
H	13.17961495877092	-20.66716023865255	-4.88993228281665
H	10.90581331929337	-14.31525589392710	-1.66153510105195
H	22.10472746616571	-16.23817094448157	1.77696767093495
H	18.87499836070397	-23.70529264666406	-1.38083915869669
H	22.85860077625155	-18.80144904501774	-2.35340513638944
H	22.86093696570515	-13.42904920081601	-0.65551071386453
H	22.79516425673306	-10.21370185649948	-3.81288401077870
H	22.94263751272235	-5.35138842702537	-5.17017171388893
H	16.17952013843760	-5.58328043623918	-2.09405672043112
H	9.06457302604391	-10.50707165679503	-1.40811273234599
H	8.93280649084747	-16.16797306944660	-3.23592582487096
H	15.27355497263982	-21.54593926790334	-4.57211291550682
H	11.14898789207458	-9.45357576270855	-2.32632807859851

TPPH+GO

C	12.88536308087003	-18.55759095291639	1.07580324972830
C	11.96901356950356	-17.55588964359460	0.49871451999619
C	12.76143782159546	-19.85858829441495	0.71122059816953
C	10.88777682217568	-18.02581172793466	-0.48020834734234
C	11.72793244783862	-20.34705360927129	-0.16568309655588
C	10.85422014490592	-19.50839824100138	-0.76861657399531
C	13.98993485739671	-16.64260452953506	2.34711105769823
C	13.80141503915865	-15.83685519115287	1.05506575797685
C	13.96668968470657	-18.16484942050420	2.05811970709465
C	12.44321311320557	-16.15654587475573	0.43847455064308
C	14.93835069570736	-14.55261991945071	3.66313874404311
C	14.74934564252052	-13.75515327815619	2.38232681640564
C	14.67057350851096	-16.04866331013507	3.54329914693921
C	14.07199575972780	-14.33855096559772	1.18458177647778
C	16.22413081471830	-12.65580272606218	4.61882236302961
C	15.36924509031224	-11.73953919678874	3.81863748075000
C	16.15986237177878	-14.02041855782794	4.37892476355694
C	14.65988332208013	-12.27011496381722	2.64037690982456
C	17.12913638243812	-10.74598170921723	5.83747073917428
C	16.47430989640490	-9.84645679254252	4.91755228948588
C	17.06118004350242	-12.10388023682352	5.62848308700805
C	15.70207659004604	-10.30719782749475	3.90591876108984
C	15.20483563654038	-9.39546556200855	2.84312745315844
C	14.62487709734135	-9.94770393095624	1.56390986931657
C	14.52790475177171	-11.45735082156605	1.38020044699000
C	13.33377076765092	-11.95461782893098	0.59907333559160
C	13.27224754404714	-13.42504752504189	0.32643317450906
C	12.32603139720264	-13.88109953117910	-0.55704972348131
C	11.95203466170915	-15.27138290232412	-0.65325195835400
C	11.13159609047353	-15.77945313462343	-1.64712015969412
C	10.76430952855215	-17.16962399793479	-1.72370526494781

C	10.13942921461165	-17.70992474806363	-2.82786261157992
C	9.82383076002625	-19.89318692211518	-1.72353192762464
C	9.52752339097975	-18.99992074805413	-2.72361777953338
C	10.57287555793363	-14.88886277442533	-2.69044375992896
C	10.11388755053109	-15.45402582861017	-3.99646353857319
C	9.94518679416150	-16.96321362061452	-4.12893423613419
C	11.62439441703359	-12.90956639507541	-1.43985872487270
C	10.85295561762588	-13.43822294909164	-2.56999178192382
C	12.64452653121847	-11.00679703109164	-0.28924600631354
C	12.21934192090078	-11.52509935642958	-1.62873829626781
C	13.79602917272388	-9.07968972150141	0.71397271449259
C	12.93272705249273	-9.56219242938904	-0.20418957623485
C	10.36116670473666	-14.67706636313736	-5.22739384201603
C	10.73330549237727	-15.33572048613996	-6.35339380930784
C	10.64778597261018	-17.54252619269996	-5.33602444694234
C	10.92136935916835	-16.76613807126880	-6.41133558936768
C	10.85186631205314	-12.56805813347852	-3.79211424983327
C	10.60156139644415	-13.20939855818321	-5.11643858851043
C	11.34200447198712	-10.58737535244124	-2.45064139622779
C	10.69199653745439	-11.12695808971563	-3.51244224384348
C	12.09587368615884	-8.69001251050266	-1.01705562816687
C	11.31679559651947	-9.16637812193237	-2.08053381090230
C	13.85210931519446	-18.99553736797567	3.34686204731571
O	14.81058828325986	-19.24097309474263	4.07333441299912
O	12.62074755167402	-19.41108123798114	3.63483308425397
C	9.07292463716023	-21.16087068684104	-1.70755115167337
O	8.09686629400484	-21.42207154968835	-2.40863082043167
O	9.52359809262450	-22.07464745944126	-0.80012497256933
O	13.67773685542797	-20.75775577613344	1.20170499197172
O	15.39666713592567	-16.73606009516169	4.46520827723551
O	17.09393758935456	-14.86884076428549	4.81721588375295
O	11.44045655357140	-16.53766904649895	1.41094614534617
O	13.22486233258176	-16.23372463474297	3.49661830826203
O	15.53066411455957	-14.07819039848134	1.22413682521236
C	17.73665827474787	-10.18464447235125	7.04687645271313
O	17.46923427121017	-9.07827918986434	7.51415270038391
O	18.62202445340945	-11.01802520214175	7.66524805102356
C	14.77547911076318	-8.00451751589251	3.27797916310551
O	15.08940480697255	-6.96962332948232	2.73258707923497
O	13.96868070647786	-8.08917358047536	4.36185898752000
O	10.44928313765057	-8.24623457988731	-2.83768936798065
O	9.80566100378294	-8.48297360445319	-3.84804912373085
O	10.36001860294324	-6.97208161305167	-2.28087681128477
C	9.99643877172781	-12.35134777550921	-6.20407700506271
O	8.84522622581269	-12.46578429992330	-6.57075260406320
O	10.86298878945936	-11.43339778105933	-6.69896306674809
O	10.82492724074809	-18.88880464038706	-5.27894946403080
O	9.14990006138941	-14.98490832632084	-3.03422605419627
O	11.95897426002004	-12.90822596002045	-4.69675259693251
O	10.18112767480235	-12.92790195170261	-1.39361834607033
O	12.14742913612064	-7.41475469769951	-0.62060078714922
O	11.99058686217949	-11.47398451346800	0.91821175897170
O	15.99321237878728	-9.44084431665527	1.64412579386296
O	13.87272770608727	-11.93170935560410	3.78408438446402
H	9.94230521036788	-17.82779773924180	0.07753585833735
H	11.66583846954138	-21.42157656448462	-0.34281630919647
H	14.56623890035408	-16.19573014542426	0.34184512369522
H	14.95817596076710	-18.43239820045241	1.65129080410515
H	14.09987868499702	-14.20092821087954	4.29135394118974
H	16.64638071801887	-8.77699043594798	5.04766904403386
H	17.56407852028769	-12.76154293019188	6.34182260799360
H	15.39818388901887	-11.73514201539621	0.76085700013236
H	8.80849517929176	-19.29741521211567	-3.48604992419901
H	8.86750163663507	-17.07732693100279	-4.38058509720074
H	13.15847299786952	-11.66081226912903	-2.20090366350101
H	13.95733788926868	-8.00693928900283	0.81185155290451
H	11.00541433785072	-14.75754814829281	-7.23891028120618
H	11.32428143416650	-17.20992782034109	-7.32436399266104
H	10.10838511285539	-10.50733684328716	-4.18376607591845
H	12.65646908038561	-19.75899410393651	4.55899425979395
H	8.91263102328160	-22.83611456018660	-0.88574771190971
H	13.42092557782747	-21.65438431118823	0.92556978550579
H	15.34994200077750	-17.71819231412852	4.31048664750485
H	17.84308302648440	-14.34394558058690	5.16683539563456
H	18.89284199305944	-10.55342140113048	8.48384945746109
H	13.72186495095866	-7.17555284149556	4.61734132833243

H	9.46813059489253	-6.61832885548147	-2.52185316829562
H	10.34712080123201	-10.90130821299316	-7.34158238442826
H	11.18335369244794	-19.19708128385778	-6.13237636829884
H	11.46793296023514	-6.90662747937175	-1.14568262408982
C	10.45364210356400	-16.68411235102223	5.23072726532271
C	7.70912137277203	-16.13188901265329	1.22630598680194
C	8.48652922508790	-11.27585704641309	1.47357626660974
C	11.28505581182628	-11.83059527642046	5.43747597653627
N	8.21951421041422	-13.74409248252107	1.70476072569040
N	9.07335062872036	-16.01177252371525	3.28105509448865
N	10.64385774014116	-14.20512989891037	5.08212288829735
N	9.78361451248604	-11.94714499154639	3.46888560981978
C	11.16232606145803	-13.17531859475508	5.84054350216937
C	10.78493558439195	-15.41178339519656	5.73202612655622
C	9.74099268270545	-16.93838539355737	4.03665738412853
C	8.52528935392268	-16.70367711533148	2.23070589090265
C	10.71361231953216	-11.30915946859026	4.24976662752701
C	9.46572633063588	-11.06074066574664	2.46925164515212
C	7.82638433231341	-12.50557402556020	1.24761198255568
C	7.46844981811007	-14.74137135353210	1.12281420174885
C	11.60703490363389	-13.76278647691288	7.07004922936304
C	11.38462339147768	-15.11978678129917	7.00154376601301
C	9.64652549596398	-18.25932163789289	3.42766568127066
C	8.90279507507840	-18.11307095633336	2.29759177968297
C	6.47116686143971	-14.08768092953233	0.33114402030882
C	6.68550435573816	-12.73027515253345	0.41033719648252
C	11.04773385669571	-10.00364752900417	3.69225237452902
C	10.27321718757057	-9.84916540475946	2.58422971209042
H	12.02028931594684	-13.20452262617540	7.90213332510480
H	11.59088198555995	-15.85927007429027	7.76736670910497
H	10.12757517166244	-19.16372037742535	3.77806955224406
H	8.66544606118959	-18.88718867325356	1.57539906309116
H	5.68227572888629	-14.59998421412002	-0.20784966141752
H	6.10007777606908	-11.94559178189679	-0.05392697949097
H	11.82282244247395	-9.33958281346644	4.05853568821756
H	10.29972844654356	-9.02783886977751	1.87539324641448
C	10.94565147586735	-17.85542497485890	5.99634709966041
C	12.31007218944207	-17.99823214221951	6.30979366436062
C	10.07698118816485	-18.89402193755467	6.37268673687310
H	13.00971378354583	-17.22332391631704	5.99850848927041
H	9.01357163798581	-18.79841688296380	6.15156766413508
C	12.79703858567007	-19.14183218980792	6.94294865462514
C	10.54734246437831	-20.03965906415147	7.01409789959918
H	13.85970602587271	-19.25325491815448	7.15860857875454
H	9.84971127192088	-20.83043964396404	7.30261403869492
C	11.91288159550593	-20.17019531798743	7.29963782321169
C	7.16841755993550	-16.98249448805865	0.14273236503233
C	6.64405680790384	-18.27610964299368	0.35084031449291
C	7.23675285221783	-16.52758613938022	-1.18887319730214
H	6.49509139952793	-18.63287601145881	1.36943889609278
H	7.65529624666105	-15.54659359598837	-1.39630860631194
C	6.30655863070044	-19.10293008388296	-0.71772410086214
C	6.86154102278983	-17.32865634230326	-2.25907593747641
H	5.92132269844099	-20.10773409240718	-0.53740675100270
H	6.95085013286736	-16.96267531407507	-3.28269679981110
C	6.44800169596015	-18.64596768483943	-2.03748756810609
C	8.16435086979150	-10.18664282904065	0.52157859710052
C	7.93777382961546	-8.85512003307743	0.92217986451492
C	8.10114463053854	-10.47057294575518	-0.85572043175638
H	7.93634531590756	-8.61321206161099	1.98495487513428
H	8.31842222054328	-11.47788441008878	-1.20279602842901
C	7.71120199124986	-7.84198118162365	-0.00918015007085
C	7.83485895765013	-9.47759424061887	-1.78962950325862
H	7.55411405010791	-6.81172730394010	0.31040033844859
H	7.82342478274126	-9.72098038501288	-2.85261965871929
C	7.67318741367084	-8.15611494127909	-1.36984361022277
C	12.12783863095102	-10.93621835173595	6.26142154278150
C	13.40871393021808	-11.33505186038288	6.68431885894588
C	11.71821775009633	-9.63050027589767	6.59910013333917
H	13.75794778315574	-12.33947413877051	6.45012728269704
H	10.70948505593256	-9.31078968202033	6.33694895367023
C	14.26468421330574	-10.45814957374606	7.33892599951487
C	12.57608167224684	-8.73608075031760	7.23331303829792
H	15.25115222005050	-10.79679838497677	7.64976719957290
H	12.25535134595965	-7.71947351012188	7.46408504203302
C	13.88366274503379	-9.12697161601735	7.55779282200835

H	8.96293728714177	-13.91425180693166	2.38239511476624
H	10.16855127827249	-14.06643574147166	4.18962546965557
O	12.43958502703843	-21.27246304646207	7.92371371507652
H	11.71658373260781	-21.89422338300165	8.12076642494664
O	14.73611586987465	-8.19373585622511	8.07056379270612
H	15.66347205311679	-8.51650915454849	7.98444113026958
O	7.53092967629794	-7.11967755182468	-2.28563627746557
H	7.48891563095356	-7.52231536951204	-3.17527726707190
O	6.20987885672750	-19.44571122749421	-3.12459704602143
H	6.57041710338618	-20.33682588798979	-2.91594275780978

TPPH²⁺+GO

C	12.74121181345226	-18.45874320190443	1.20646840177664
C	11.91121776846905	-17.44740053545690	0.52751507653698
C	12.62688899038727	-19.76491435848619	0.84116288630157
C	10.87285305427977	-17.92180167936771	-0.49390034159527
C	11.64570383899262	-20.25249393000503	-0.09288803460770
C	10.83579750150964	-19.40910914470690	-0.77704336267809
C	13.85513542893201	-16.54127509841211	2.44742356799983
C	13.78460836913866	-15.77829351288271	1.11553638009222
C	13.83509161687421	-18.06031241778057	2.17381581028773
C	12.44428188276447	-16.07065920401502	0.44257711410190
C	14.81220747161107	-14.45941919192106	3.74778317649500
C	14.74056060427886	-13.70370989765708	2.43254505591020
C	14.43138162439330	-15.92569262869763	3.68732724611184
C	14.10915428220820	-14.28926814147449	1.21018330972173
C	16.20325628640662	-12.64544221207153	4.68218994210452
C	15.41389399265234	-11.70280687733869	3.84729058467495
C	16.06221619224530	-14.00685488063572	4.46844342836231
C	14.71623145647868	-12.21200002373048	2.65398141989748
C	17.16939460132997	-10.76257462016607	5.89044326102222
C	16.54931102109135	-9.84253663659883	4.96557110548612
C	17.06692711339745	-12.11585534049913	5.68442452192866
C	15.78797795331062	-10.28410142680452	3.93456844706260
C	15.36142197389863	-9.37226882170868	2.83955820197418
C	14.81652889606178	-9.91992058399449	1.54080673374216
C	14.67514047825013	-11.42685900885113	1.36938292977326
C	13.48313643554921	-11.89409287765052	0.56792001031191
C	13.37821208705465	-13.36486125155178	0.30466755819829
C	12.42216080727562	-13.80173810226925	-0.57733822741788
C	12.01280210129400	-15.18449753612636	-0.67325371251541
C	11.15122395444168	-15.66862169919715	-1.64346362213359
C	10.75612543116539	-17.05061523902938	-1.72718844051135
C	10.09754918418544	-17.56793781141200	-2.82145760885082
C	9.84702947446521	-19.79201890090144	-1.77264015792769
C	9.52454175406044	-18.87823072681899	-2.74445803078016
C	10.54200891645437	-14.75424701532777	-2.63316161297888
C	9.98175722869728	-15.28253567789262	-3.91632088848196
C	9.83386248153082	-16.78756479288114	-4.08870741647403
C	11.70125024406922	-12.81046530745431	-1.42150808517399
C	10.83751787635192	-13.30912244906388	-2.49493597543761
C	12.79292622236676	-10.92755189858574	-0.30067529079006
C	12.28932638234047	-11.42465522980306	-1.62130806675606
C	14.03079184088338	-9.03510850572343	0.66926172926765
C	13.12762816067937	-9.49074222205725	-0.22627830800758
C	10.11014358241117	-14.46611119300534	-5.13930823797424
C	10.42019908697979	-15.08496888211509	-6.30966152177379
C	10.47852942746617	-17.31674882864017	-5.35217986482768
C	10.64996867698109	-16.50347459843555	-6.42193972038774
C	10.71528278443204	-12.41023030451368	-3.68645611884916
C	10.33774285023429	-12.99923560917419	-4.99104415452827
C	11.35959220473766	-10.46520888284057	-2.36009867015840
C	10.60004012087974	-10.97789852187177	-3.35926085251327
C	12.31199982720003	-8.58599721492358	-1.02762302667731
C	11.42057485674621	-9.04178675946696	-2.00695867125265
C	13.84535030123555	-18.91711568499932	3.44577239107106
O	14.86263316276326	-19.13003815471476	4.09226847413487
O	12.65331189720441	-19.39116245966996	3.82323453165653
C	9.15526968353884	-21.10344932682023	-1.85192945154350
O	8.14806930638958	-21.31718710112268	-2.51637916282218
O	9.71037044824715	-22.08595788491791	-1.09575358202397
O	13.51503151688318	-20.65523401796161	1.37443144018661
O	14.94273056257226	-16.59451973265683	4.75490400927523
O	16.92694874062985	-14.92227041529273	4.90511956147681
O	11.35791399395522	-16.35735124503006	1.37446490922044

O	12.98531706464351	-16.03294458547635	3.47918941200804
O	15.56736706089588	-14.09568405961573	1.33234021317706
C	17.78555100914616	-10.23124915076612	7.11682760409480
O	17.42134074802579	-9.19461360290767	7.67288032311982
O	18.76979703439964	-11.00635254693631	7.62121549628329
C	14.95518127334503	-7.96318959820798	3.23617407098477
O	15.40103720067583	-6.94581930039579	2.76390975915884
O	13.98853426255245	-8.00951441630170	4.19368666363414
C	10.57555315647969	-8.08757758386256	-2.75467192287660
O	9.87530884912647	-8.30658409522584	-3.72807335620539
O	10.60416441180972	-6.80030047015676	-2.23502715431956
C	9.60913618439470	-12.10675445287772	-5.97779698819488
O	8.49975931175546	-11.66291223693736	-5.76826443431893
O	10.32585150455290	-11.89486987712415	-7.10369217157175
O	10.70541857944572	-18.65215464685694	-5.33146668791830
O	9.09583254439761	-14.85489935687068	-2.85727530269775
O	11.73602094980091	-12.70102655929722	-4.70994708767227
O	10.26102463965888	-12.82054125292720	-1.25071192721012
O	12.49887679393679	-7.30613978489888	-0.69098119354501
O	12.15257262219500	-11.38767642094282	0.92533597922885
O	16.19018231306562	-9.45693254966316	1.67344944612798
O	13.88390168493494	-11.82117002801710	3.75116664203818
H	9.90727751299531	-17.73206944482344	0.02301285723779
H	11.57694731488784	-21.32789858894981	-0.25403905115230
H	14.56436812275668	-16.19409500337712	0.45233394973848
H	14.81946474938442	-18.28516440798193	1.72185443027178
H	13.99784756866359	-14.00136947692930	4.33558162339587
H	16.76001424777758	-8.77848658405165	5.08686735378248
H	17.55746679775715	-12.78707948562820	6.39326847247863
H	15.55835102247842	-11.74857655915979	0.79085324101155
H	8.82768331765491	-19.18590594216667	-3.52255058544891
H	8.74722440845077	-16.91657318921429	-4.28864889349989
H	13.19079815306542	-11.54846317458041	-2.25317529935979
H	14.24401457854728	-7.96888109038950	0.74158792899159
H	10.61573313672205	-14.47258484945692	-7.19149930325536
H	11.00777431136911	-16.90614744128099	-7.37116393645487
H	9.97075516950738	-10.34252987440949	-3.97168054904739
H	12.79663038098212	-19.82429565670986	4.69716021054495
H	9.15734272607776	-22.88300985920577	-1.24315543135139
H	13.34830229460400	-21.54676151419035	1.02033616719572
H	15.14184036805248	-17.54212883565792	4.54247941493187
H	17.73496148625244	-14.47513339292391	5.23137641009996
H	19.05929285114140	-10.59066637494819	8.46142654530964
H	13.79038736507855	-7.07968432460286	4.43662745531537
H	9.99515972203629	-6.26076166420888	-2.78170285070181
H	9.78072896335658	-11.32440858868073	-7.68863071875413
H	11.02082033040946	-18.94385527682815	-6.20848725133040
H	11.88394564869703	-6.74066766752409	-1.22782924695136
C	10.44449163017159	-16.84925273453448	5.24723457050789
C	7.75853023689213	-16.30202535289766	1.13639861391646
C	8.55236785340800	-11.38791751475008	1.31818100934107
C	11.31103378679965	-11.95551679170378	5.37719543693340
N	8.42465627424753	-13.90033537137678	1.50862584637836
N	9.03239383372439	-16.27817012701949	3.26865460822932
N	10.74858293379783	-14.37524714339734	4.95601667137304
N	9.81906863258475	-11.97205482738147	3.37662552418506
C	11.10499528524308	-13.29770525584808	5.77983138113890
C	10.69752629400012	-15.54158808229548	5.72573361523505
C	9.78461504311839	-17.14963529178159	4.03857381021606
C	8.54456451397493	-16.91232488067547	2.13645930987902
C	10.79747928002904	-11.40366875289966	4.17855672442382
C	9.51940190464784	-11.12972146758385	2.31271006422489
C	7.91383486090481	-12.64638547607855	1.15083796489795
C	7.53970067256619	-14.89332484566398	1.07745348690696
C	11.18623448785791	-13.80080808870770	7.10399707230577
C	10.94130198732432	-15.16325909283304	7.07145883854619
C	9.77489049080759	-18.39892355736269	3.34685234142148
C	9.03139612942803	-18.25628993876711	2.19941364437769
C	6.40475252308369	-14.23516045298034	0.54630581557740
C	6.63216977893004	-12.86815733118178	0.59131025627542
C	11.17112157860138	-10.17678581757512	3.55746064786933
C	10.39243590645694	-10.00865154162834	2.43185770924002
H	11.34116939553171	-13.18064631607730	7.98070074269672
H	10.86907217637468	-15.83765905344472	7.91825845072339
H	10.34356407376711	-19.26816750725780	3.64521900642594
H	8.89343710431226	-19.00638020540137	1.42975561888197

H	5.50252034220344	-14.74120044886076	0.22009041774685
H	5.94352253899420	-12.07762009167148	0.31301344220098
H	12.00170578808378	-9.55714553273931	3.87782209868102
H	10.48456606717119	-9.22283445518490	1.69184063285726
C	10.93811794166220	-17.96880080246827	6.06237716436258
C	12.26202503735055	-17.95614802183944	6.55371287328455
C	10.14324547748644	-19.10263837879567	6.32135699431760
H	12.91239644888549	-17.11244036979100	6.32278741661160
H	9.10812681557937	-19.12037805565382	5.98027517348190
C	12.78107892324283	-19.04058629630122	7.24779550564744
C	10.64551609565960	-20.18624310391386	7.03356140233861
H	13.81192016304729	-19.04278369525501	7.60009321543393
H	10.00502440126078	-21.04489734582521	7.24653537880143
C	11.97160265556464	-20.16345198993906	7.50115629117345
C	7.17698265126497	-17.10868332307726	0.06310263208895
C	6.75778704580897	-18.44992320441418	0.23656669049388
C	7.09400869229271	-16.56390289852015	-1.23989013390730
H	6.69378820484378	-18.86957339338505	1.23986958300472
H	7.43938801150977	-15.54965504361295	-1.42266254245507
C	6.39152900713810	-19.23204507177898	-0.84635918731825
C	6.69096145565219	-17.32688988494176	-2.32044435722624
H	6.07911621744538	-20.26627648331012	-0.70036837883236
H	6.66510486756443	-16.90281766627609	-3.32460112671325
C	6.40370239410009	-18.68943889659455	-2.14732994945572
C	8.17597661834537	-10.32070965633284	0.39065491654714
C	8.02908116739446	-8.97532989884593	0.80169086595762
C	7.99065088837562	-10.62033997131343	-0.97846513381167
H	8.10175002134675	-8.72558515353293	1.86028146211613
H	8.14031647037082	-11.63931838480941	-1.32716329923517
C	7.75241672189564	-7.97257269172178	-0.11328770827331
C	7.71500893043984	-9.62479887735208	-1.90003501970445
H	7.62840970164107	-6.93776754413760	0.20433194232308
H	7.62202075656730	-9.87329577628607	-2.95825917909088
C	7.61796392533233	-8.28967811570751	-1.47691400773282
C	12.12614629359164	-11.08499664638812	6.22138337754758
C	13.35623512194341	-11.54112052057403	6.74552515677090
C	11.77934276135600	-9.73082466032852	6.44201904828191
H	13.64579105443645	-12.58214155558160	6.60390941059402
H	10.79926770435327	-9.37438179052756	6.12475271169739
C	14.24610461812653	-10.66709801543350	7.34627891937439
C	12.65614278091675	-8.85404727843836	7.05352866675963
H	15.20398611278051	-11.03240604598988	7.71089740572472
H	12.38903547241593	-7.81039203449598	7.21806204895306
C	13.93974271126520	-9.29288626962640	7.43868896225983
H	9.42988686784080	-14.07582095948815	1.51656597721834
H	11.06752462727445	-14.43051365558716	3.98781670137716
O	12.53187467460902	-21.18225147183523	8.19781478114135
H	11.88137746019542	-21.89518977709504	8.33666264838114
O	14.81074689249845	-8.36974172860850	7.87009690865622
H	15.74331862473227	-8.72391029844533	7.88303265518163
O	7.41179296370851	-7.26500205954220	-2.34163571200063
H	7.44667805262952	-7.60774073885634	-3.25623492451328
O	6.16334537694977	-19.43004941123993	-3.25099882604454
H	6.45337370350279	-20.35259797305336	-3.07463770034929
H	9.21676724636909	-12.73136251617754	3.67804295674576
H	8.73655693868492	-15.35683009816007	3.57112197039930



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2020, 22, 13456

Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid†

Ewelina Gacka,^a Gotard Burdzinski,^b Bronisław Marciniak,^{a,c} Adam Kubas^{b,*d}
and Anna Lewandowska-Andralojc^{b,*ac}

The present study explores the influence of graphene oxide (GO) on deactivation pathways of the excited states of zinc 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxyphenyl))porphyrin (ZnTPPH). The interaction of light with free ZnTPPH molecules and with ZnTPPH molecules adsorbed on graphene oxide sheets was probed via UV-vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, femtosecond pump–probe technique and nanosecond flash photolysis. Formation of the ground-state ZnTPPH–GO complex in solution was monitored by the red-shift of the porphyrin Soret absorption band. It was found that Stern–Volmer fluorescence quenching can be described in terms of two different quenching regimes depending on the GO concentration. In addition, our comprehensive analysis of the steady-state and time-resolved emission experiments led to the conclusion that the observed quenching was entirely attributable to a static mechanism. Laser flash photolysis showed that the triplet lifetime of the ZnTPPH increased in the presence of GO from 174 μ s to 292 μ s, which is related to the decrease in the rate constant of a radiationless decay mechanism involving rotation of the peripheral hydroxyphenyl rings of the porphyrin. Femtosecond transient absorption spectroscopy demonstrated the presence of a fast photoinduced electron transfer from the singlet excited state of ZnTPPH to the GO sheets, as indicated by the formation of a porphyrin radical cation. Quantum chemical calculations were used to gain deeper insights into the nature of the electronically excited states in the free ZnTPPH as well as in the ZnTPPH–GO complex.

Received 10th May 2020,
Accepted 3rd June 2020

DOI: 10.1039/d0cp02545c

rsc.li/pccp

Introduction

Graphene based hybrid nanomaterials have attracted broad research attention due to their potential applications in solar energy conversion (photocatalysis and photovoltaics).^{1–6} The photoinduced electron transfer (PET) process in those hybrid materials plays a key role in converting solar light into chemical energy or electricity.⁷ One strategy to fabricate hybrid materials is to functionalize graphene with molecules that are photochemically active. The idea of dye/graphene materials is that graphene acts as electron transporter and supporting matrix for the sensitizer, which in turn expands the light absorption of the nanohybrid into the visible range. However, graphene sheets

are hydrophobic and tend to aggregate due to π – π interactions that limit possible functionalization and subsequently applications. On the other hand, graphene oxide (GO), which is a graphene derivative bearing various oxygen-derived functional groups, is hydrophilic and can be applied in photocatalytic systems.⁸ Although the properties of graphene oxide are inferior to those of pure graphene, the modification with various oxygen-containing groups at the basal planes of graphene sheets allows it to form stable aqueous suspensions. This is important for functionalization and further application.

Porphyrins are a well-known group of pigments due to some excellent spectroscopic and electrochemical properties. As planar, electron rich aromatic entities, they possess remarkably high extinction coefficients in the visible region. In addition, their PET ability have caused porphyrins to be widely used as photosensitizers in artificial photosynthetic devices.⁹ Therefore, porphyrins and graphene oxide are appealing units to prepare new nanohybrid composites, which can find application in solar-energy conversion. For any practical application of those hybrid materials, it is crucial that PET from porphyrin to GO takes place.^{10–14} In 2010 Wojcik *et al.* clearly demonstrated for the first time the occurrence of PET in the hybrid material composed of the cationic porphyrin (5,10,15,20-tetra(1-methyl-4-pyridino))porphyrin

^a Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland. E-mail: alewand@amu.edu.pl

^b Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Poland

^c Center for Advanced Technology, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Poland

^d Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland. E-mail: akubas@ichf.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0cp02545c



tetra(*p*-toluenesulfonate) (TMPyP) and reduced graphene oxide.¹² Afterwards, Aly *et al.* have demonstrated, by applying a series of cationic and neutral porphyrins, that the charge-transfer rate between porphyrins and the graphene carboxylate surface is controlled by both the distance and the electronic coupling between the donor and the acceptor units.¹³ Interestingly, to date several Zn(II) porphyrin/graphene based materials have been applied in photochemical processes.^{13–20} Yuan *et al.* presented a non-noble metal system for photocatalytic H₂ generation that combined Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-*N*-methylpyridyl)porphyrin and RGO with decorated MoS₂ as the catalyst.¹⁵ Yuan *et al.* have shown that the material that employed Zn(II) porphyrins exhibited much higher hydrogen production efficiency compared to an analogue system where free-base porphyrin was used.¹⁵ Guo *et al.* have shown that zinc 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21*H*,23*H*-porphine nanostructures, assembled onto GO sheets *via* a surfactant-assisted method, displayed photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B.¹⁶ It has been also demonstrated that GO sheets can be successfully photoreduced using 5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tri(*p*-tolyl) zinc(II) porphyrin under ambient conditions.¹⁹

Taking into account the number of literature examples involving non-covalent hybrids of Zn porphyrin and graphene, it is surprising that to date there are no documented cases of zinc 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxyphenyl))porphyrin (ZnTPPH) non-covalently anchored to GO sheets. This is especially true considering the Zhu group's reported enhanced photocatalytic activity toward hydrogen generation in a system where the free base 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxyphenyl))porphyrin (TPPH) molecules played the role of a photosensitizer adsorbed on the surface of RGO sheets with Pt nanoparticles acting as the dispersed co-catalyst.²⁰ Because of the fact that spectroscopic properties of both the ZnTPPH dye itself as well as its hybrids with graphene oxide have not been studied except one report where absorption and emission spectra of ZnTPPH in acetonitrile were measured,²¹ it is well justified to explore in detail how unbound ZnTPPH interacts with light and how this interaction is affected when the dye is non-covalently anchored to graphene oxide sheets. The main aim of the current study is to describe the nature of interaction between the components as well as to elucidate whether an electron-transfer process occurs between constituents within the nanohybrid material. Herein, we present the preparation of a new non-covalent hybrid of ZnTPPH and graphene oxide (ZnTPPH-GO) (Fig. 1), where the dye molecules are attached to graphene oxide sheets *via* π - π interactions. This new material was subjected to a detailed photochemical investigation in EtOH-H₂O (1:2 v/v) as the solvent. In parallel, light-driven properties of the free dye were studied including the excited state lifetimes and transient absorption spectra of the singlet as well as the triplet excited state. We explored in detail the excited-state deactivation processes of ZnTPPH upon addition of GO. The current investigations, based on steady-state and time-resolved fluorescence experiments and femtosecond transient absorption spectroscopy, demonstrated that a fast photoinduced electron transfer from the singlet excited state of the ZnTPPH to the GO moiety

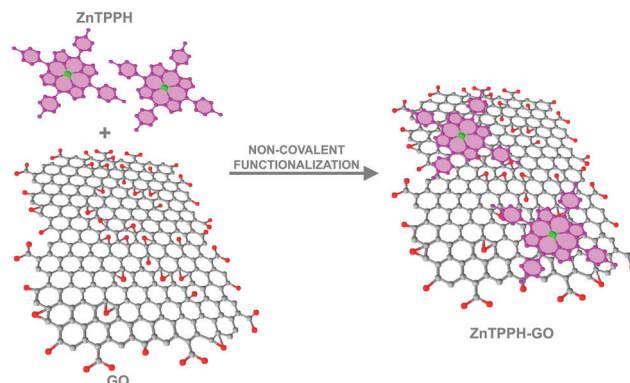


Fig. 1 Illustration of formation of the ZnTPPH-GO nanocomposite *via* noncovalent functionalization.

occurs in this system. These comprehensive studies coupled to detailed quantum-chemical analysis provide invaluable information that can serve as guidance for fabrication of energy-conversion devices.

Experimental

Materials

5,10,15,20-Tetrakis(4-(hydroxyphenyl))porphyrin Zinc(II) (ZnTPPH) and 5,10,15,20-tetrakis(4-(hydroxyphenyl))porphyrin (TPPH) were purchased from Porphyrin Systems, and graphene oxide (GO-powder < 35 mesh, C/O atomic ratio = 2.5–2.6. Ultrasound bath 1/2 h form perfect single layer dispersion) was purchased from Abalonyx, Ethanol (HPLC grade) was bought from J. T. Baker. Solutions were prepared with ultrapure water. For all experiments GO suspensions were prepared by dispersing GO powder in water followed by ultrasonication for 30 min.

Experimental apparatus

UV-vis absorption spectra were recorded using a two-beam spectrometer Cary 100 UV-vis scanning from 800 to 200 nm with 1 nm increments. Fluorescence spectra were taken on a LS 50B spectrofluorometer (PerkinElmer) (scan speed 240 nm min⁻¹, excitation and emission slits 5 nm) for solutions with absorbances at the excitation wavelength lower than 0.1. Emission was scanned between 500 and 800 nm for all of the samples. The fluorescence lifetimes were measured on a Fluorescence Lifetime Spectrometer (FluoTime300 from Pico-Quant) with a detection system based on time-correlated single-photon counting (TCSPC). The emission decay lifetimes were measured following excitation with 440 nm photodiodes. Samples were placed in 10 mm quartz cells for all of the steady-state and time-resolved emission measurements. The details of the femtosecond transient absorption spectra have been described elsewhere.²² In short, the ultrafast laser system consisted of a short-pulse titanium sapphire oscillator (Mai Tai, Spectra Physics, 70 fs) followed by a high-energy titanium sapphire regenerative amplifier (Spitfire Ace, Spectra Physics, 100 fs). The 800 nm beam was split into two beams to generate: (1) a pump (λ_{exc} = 425, 442, or 455 nm) from the optical



parametric amplifier (Topas Prime with a NirVis frequency mixer) and (2) probe pulses in the UV-vis range by using sapphire plate (Ultrafast Systems, Helios). The temporal resolution of the setup is about 300 fs. For the transient UV-vis measurements a quartz cell with 2 mm optical path of solution was used with an absorbance of about 0.2 at the excitation wavelength, and the sample solution was stirred by a Teflon-coated bar. The typical pump energy was about 1 μ J. All of the experiments were performed at room temperature. Global analysis of the transient absorption data was made using the Surface Explorer software (Ultrafast Systems). The setup for the nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments and the data acquisition system have been previously described in detail.²³ LFP experiments were performed using a Nd:YAG laser (532 nm, 5 mJ) for excitation. The pulse duration is about 8 ns and the shortest meaningful lifetime that can be determined from the time evolution of the signal is about 12–15 ns. Transient kinetic profiles were measured at individual wavelengths by the step-scan method in the range of 400 to 750 nm as the average of 8 pulses. Solutions for LFP were degassed with argon for 15 min prior to the measurements. Experiments were performed in rectangular quartz cells (1 cm $\times$ 1 cm).

Quantum chemical calculations

The method of construction and geometry optimization of the graphene oxide model was described earlier.¹⁰ Briefly, the system is based on the experimental work of Lerf and co-workers²⁴ who investigated a structure of GO prepared according to Hummers procedure.²⁵ The same procedure was used by the supplier of the GO in the present study. In our model, GO is represented as C₅₉O₂₆H₂₆ structure with C/O atomic ratio of 2.3 (experimentally 2.5) and contains all chemically relevant functional groups such as epoxy and carboxy groups. The model was optimized within the density functional theory (DFT) using the BP86 functional^{26,27} augmented with D3BJ^{27–29} and gCP³⁰ corrections to improve the description of weak interactions and to decrease basis set superposition error, respectively. The same setup was used to optimize the ZnTPPH geometry as well as the ZnTPPH-GO nanohybrid assembly. All of the structures were subject to numerical second derivative calculations and were confirmed to possess only positive Hessian eigenvalues. Subsequently, single-point energies were evaluated with the BHLYP functional,³¹ and corresponding D3BJ/gCP corrections were added to the total electronic energy. If not stated otherwise, the def2-TZVP basis set³² was used throughout the study. Interaction energy between ZnTPPH and GO was calculated as the difference between the energy of the nanohybrid and the energy of the monomers obtained at their relaxed geometries. All of the calculations were performed with the ORCA 4.2.1 suite of programs.³³

Electronic spectra of the GO, ZnTPPH and ZnTPPH-GO systems were obtained with the simplified time-dependent DFT method (sTD-DFT).³⁴ The method allows for efficient calculations of electronic transition energies and transition moments for systems comprising hundreds of atoms and approaches the accuracy of canonical TD-DFT implementations at a fraction of

the cost. The method used reference BHLYP orbitals. All of the configuration state functions (CSFs) with energies up to 10 eV above the ground state were considered (EThresh parameter in the ORCA nomenclature). The spectra were simulated by applying Lorentzian broadening with a broadening parameter of 1000 cm⁻¹. In addition, we uniformly red-shifted all of the computed spectra by 950 cm⁻¹ to visually match with the experimental data. In order to analyze the nature of the low-lying excited states, we performed additional multireference calculations using the *n*-electron valence state perturbation theory (NEVPT2) level.³⁵ Due to the size of the systems studied, the domain based local pair natural orbital approximation was applied with the default settings (DLPNO-NEVPT2).⁵⁸ Such correlated calculations were based on the state-averaged complete active space self-consistent field (CASSCF)³⁶ wave function which allowed us to rigorously treat orbital near-degeneracy present in the porphyrin-based scaffold. The choices of orbitals that build the active spaces were based on occupation numbers of the BHLYP natural orbitals of the respective species. In the case of ZnTPPH, four Gouterman's orbitals³⁷ entered the active space along with four electrons and formed a space denoted as CAS(4,4). The ZnTPPH-GO nanohybrid active space included an additional two orbitals of GO and two more electrons. Thus, the final active space in this case was CAS(6,6). To estimate the relative intersystem crossing probability, the spin-orbit coupling (SOC) matrix elements were evaluated within the quasi-degenerate perturbation theory³⁸ as implemented in ORCA.

Results and discussion

Absorption properties of ZnTPPH

ZnTPPH is only slightly soluble in water, thus all of the experiments were performed in EtOH-H₂O (1:2 v/v) mixtures. The absorption spectra of ZnTPPH exhibited typical bands expected for metalloporphyrins, *i.e.*, the Soret band arising from the transition to the second excited state ($S_0 \rightarrow S_2$) and Q bands corresponding to weak transition to the first excited state ($S_0 \rightarrow S_1$) which are described by the Gouterman four-electron, four orbital model.^{39,40} As shown in Fig. 2, the UV-vis spectrum of ZnTPPH shows a very strong Soret band with the maximum at *ca.* 424 nm ($\epsilon_{424} = 5.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and two less intense Q-bands at *ca.* 559 nm and 600 nm. These spectra are similar to those reported earlier for ZnTPPH in acetonitrile.²¹ The insertion of Zn(II) into the porphyrin ring of TPPH caused a small red-shift of the Soret band by 6 nm together with a decrease in the number of Q-bands.¹⁰ The decrease in the number of Q-bands in the UV-vis spectra of ZnTPPH in comparison to TPPH is attributed to the increase of the symmetry of the porphyrin ring upon metalation.^{39,40}

Absorption properties of ZnTPPH in the presence of GO

The UV-vis spectroscopy was used to probe the interaction between GO and ZnTPPH in its electronic ground state. UV-vis spectra are illustrated in Fig. 3 for a number of ZnTPPH-GO



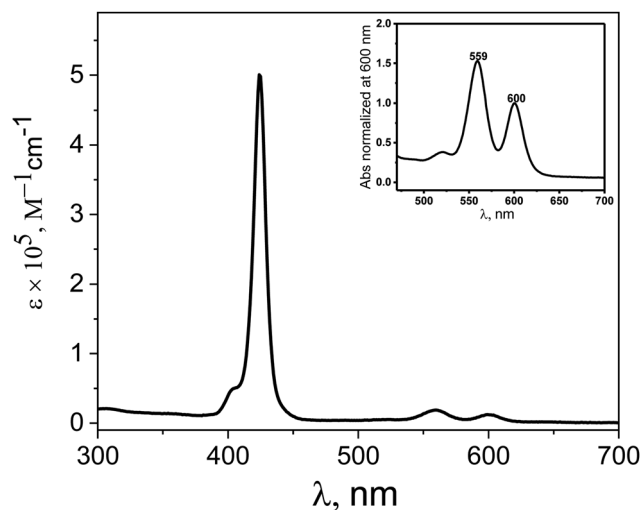


Fig. 2 UV-vis absorption spectra of 3.0 μM solution of ZnTPPH in EtOH–H₂O (1 : 2 v/v) (inset: Q-band region of the same spectra).

nanohybrid suspensions measured at a constant ZnTPPH concentration but with a gradual increase of GO. Correction of the UV-vis spectra of ZnTPPH for the GO absorbance revealed that changes in the ZnTPPH absorption are meaningful (inset Fig. 3). Upon adding GO the intensity of the porphyrin's Soret band at 424 nm gradually decreased, and a new Soret band at 440 nm arose. An isosbestic point was observed at 433 nm, indicating that there was a clear change from free ZnTPPH to ZnTPPH adsorbed on the surface of GO. The two Q bands were also red shifted. However no formation of the intense band around 700 nm, reported for TPPH and attributed to a partial charge transfer, was observed upon addition of GO.¹⁰ However theoretical calculations predict that the long-wavelength, charge-transfer band could lie beyond our experimental range *i.e.* 800 nm (Fig. 14). However, it can be

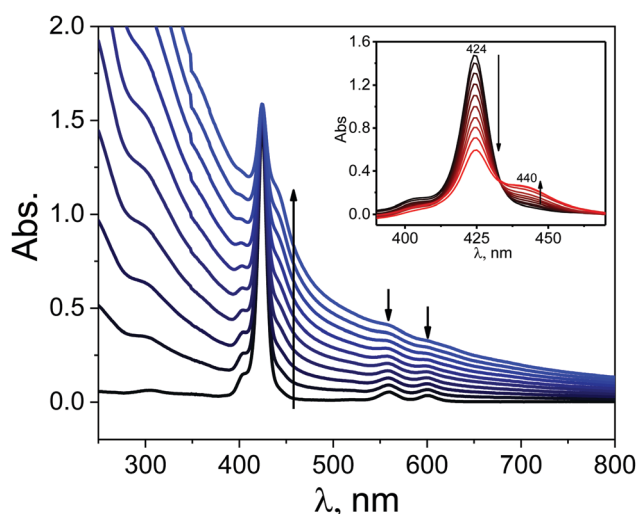


Fig. 3 Absorption spectra recorded during the process of titration of 3 μM of 3.0 μM EtOH–H₂O (1 : 2 v/v) solution of ZnTPPH with 3 mg mL^{-1} of GO dispersion (0–0.09 mg mL^{-1}), the inset is the same spectra presented only in the Soret-band region with the spectra corrected for GO absorption.

noticed that the Soret band of the ZnTPPH–GO exhibited a red-shift of 16 nm. The bathochromic shift observed upon nanohybrid formation could be explained by at least two different mechanisms: (1) J-aggregation of the porphyrin molecules, (2) flattening of the porphyrin molecule. The first possibility is highly unlikely because a clear isosbestic point was observed during titration. In addition the linear dependence of the absorbance at the maximum of the Soret band of the nanohybrid on the GO concentration suggests that the obtained material had a well-defined structure. The most plausible explanation for the observed red shift of the Soret band in the ZnTPPH–GO is the considerable distortion in the structure of ZnTPPH upon adsorption on the GO sheet. This interpretation is supported by theoretical calculations (*vide infra*). The flattening of the porphyrin molecule was also proposed previously in the case of adsorption of TMPyP onto chemically converted graphene (CCG)⁴¹ or TPPH and GO.¹⁰

The interaction of ZnTPPH with GO was found to be weaker in comparison to GO nanohybrids with positively charged porphyrins TMAP or TMPyP reported earlier.^{11,12} Even at high GO concentration 0.09 mg mL^{-1} , the Soret band, attributed to free ZnTPPH, unbound to GO, was still present in the UV-vis spectra. It can be explained by weaker π – π interactions in the current case relative to the strong electrostatic attraction present in the interaction of cationic porphyrin and negatively charged GO.

In order to evaluate the amount of the ZnTPPH that can be adsorbed on 1 mg of GO surfaces, the absorption spectra of GO were measured with the gradual addition of concentrated ZnTPPH solution (Fig. S1, ESI†). After exceeding the concentration of ZnTPPH above 1.65 μM , the absorbance of the Soret band at 424 nm attributed to free porphyrin started to be visible. Based on this experiment, the maximum amount of ZnTPPH adsorbed onto the GO sheets was estimated to be *ca.* 0.012 mg per mg of GO. This amount of ZnTPPH adsorbed on the GO surface is almost three times smaller than the analogous value for TPPH, indicating that the introduction of the Zn(II) into the porphyrin core decreased the strength of the interaction with GO.¹⁰

Spectroscopic results clearly showed that ZnTPPH interacted with GO in its ground state. The possibility to isolate the newly prepared porphyrin–GO material was examined by a centrifugation experiment controlled by UV-vis spectroscopy. 350 mL of ZnTPPH solution (4.6×10^{-6} M) (EtOH–H₂O, 1 : 2 v/v) were mixed with 39 mL of aqueous GO suspension (3 mg mL^{-1}). The mixture was then stirred at room temperature for 2 h, resulting in ZnTPPH–GO hybrids. Subsequently the obtained suspension was centrifuged at 12 000 rpm for 90 minutes. The obtained supernatant was light yellow, and the precipitate was dark brown. UV-vis spectra of the suspension of the nanohybrid ZnTPPH–GO were recorded before and after centrifugation (Fig. S2, ESI†). Based on the minor peak attributed to the porphyrin detected in the suspension, it was estimated that *ca.* 90% of the nanohybrid was successfully isolated as the precipitate. Based on that value, it was calculated that the weight content of ZnTPPH in the nanohybrids was 1.0%, which



is in good agreement with the value obtained in the UV-vis titration experiment (Fig. S1, ESI†). Interestingly, upon suspending again this precipitate, the resulting spectrum was a reconstruction of the UV-vis spectra of the nanohybrid. This experiment confirms that GO can be successfully non-covalently functionalized with ZnTPPH.

Emission studies

Emission properties of ZnTPPH in the presence of GO.

Fluorescence spectroscopy is one of the most sensitive methods for determining interactions between a dye and a quencher. For this reason the interaction of the singlet excited state of ZnTPPH with the GO sheets was also investigated by emission spectroscopy. It is worth emphasizing that any quantitative analysis of fluorescence data of materials containing graphene is complicated due to several issues such as accounting for any absorption of excitation light or any re-absorption of emitted light by GO.⁴² Another aspect that is often neglected is that, in order to get meaningful results, it is crucial to keep the same absorbance at the excitation wavelength during the emission measurement.⁴² Thus in our measurements, to ensure constant absorbance, the solutions were excited at the isosbestic point *i.e.* 433 nm.

The studied free porphyrin displayed two emission peaks at 612 nm and 663 nm (Fig. 4). This spectral pattern is characteristic for the monomeric porphyrin molecules. The quantum yield of the emission of free ZnTPPH fluorescence was determined to be 5.3%. A decrease in the ZnTPPH fluorescence intensity was observed with increasing GO concentration (Fig. 4). However, one has to be aware that although fluorescence spectroscopy is a great technique, getting valid data can often be demanding.⁴²

Absorption of light by GO sheets can be taken into account by introducing the equation for the inner filter effect.⁴² In our study the correction factor for GO absorption of the excitation light was calculated to be as much as 9.5% for 0.01 mg mL⁻¹ of

GO. A decrease in the ZnTPPH fluorescence intensity was observed with increasing GO concentration (Fig. 5). The quenching efficiency for the GO concentration 0.01 mg mL⁻¹ was calculated to be 61%. The most interesting observation from the steady-state emission experiment was that the Stern–Volmer plot I_0/I versus the concentration of graphene is not linear. It can be noticed that fitting of the experimental points matches better for with the presence of two different quenching regimes (Fig. 5).

The same quenching behavior was observed for methylene blue, acridine orange and *meso*-tetra(sulfonatophenyl)porphine in the presence of graphene.⁴³ De Miquel *et al.* rationalized this remarkable behavior as related to the graphene surface area availability to each dye molecule.⁴³ The monitored reducing of fluorescence intensity after introducing GO to the ZnTPPH solution (Fig. 5) might be related to the dynamic quenching of an singlet excited state of free ZnTPPH by GO (Fig. 6). The possibility of a dynamic mechanism was probed by recording the emission decay profiles of ZnTPPH in the presence of GO. The fluorescence lifetime was calculated based on a mono-exponential fit of the fluorescence decay of ZnTPPH in the absence of GO and was found to be *ca.* 1.39 ns (Fig. S3, ESI†). With an increasing amount of GO in the sample, no shortening in the decay profiles of the excited state was noticed. One would normally have expected a shortening of the singlet excited state of unbound ZnTPPH if the quenching were the result of a dynamic process induced by GO. There might also be the chance to see the appearance of a second decay associated with any fluorescence of the nanohybrid. Neither of these decays was detected during the time correlated single photon counting experiment. No measurable change in the singlet excited state lifetime of the free porphyrins excludes the possibility of dynamic quenching by GO (Fig. 5). Our detailed analysis of fluorescence quenching (steady-state and time-resolved) provided

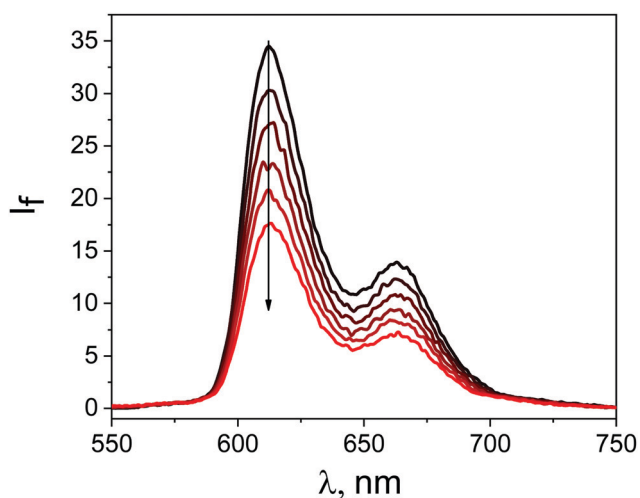


Fig. 4 Quenching of the fluorescence of 0.7 μ M ZnTPPH recorded during addition of an aqueous suspension of 0.4 mg mL⁻¹ GO (0–0.01 mg mL⁻¹), λ_{exc} = 433 nm.

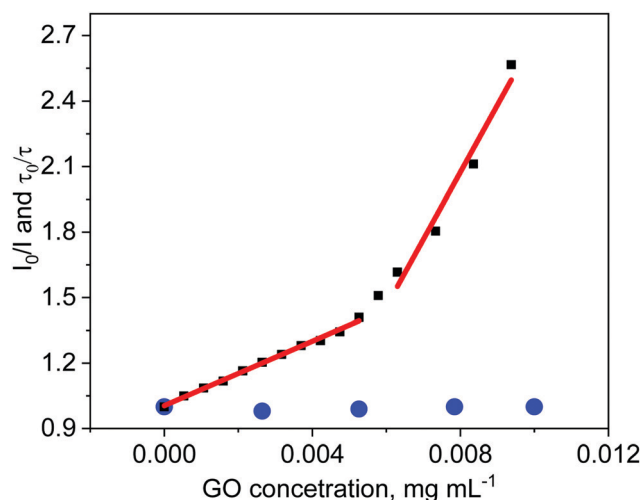


Fig. 5 The relationship between fluorescence intensity I_0/I (black symbols) (I_0 – I_f without GO, $I - I_f$ after addition of GO) and GO concentration and the relationship between fluorescence lifetime τ_0/τ (blue symbols) (τ_0 – fluorescence lifetime without GO, τ – fluorescence lifetime after addition of GO) and GO concentration for ZnTPPH. Data corrected for inner filter effect.



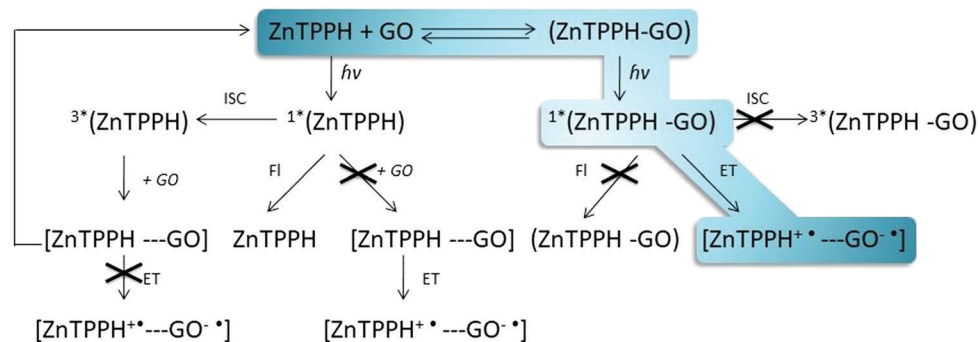


Fig. 6 Pathways of deactivation of excited states of porphyrin ZnTPPH in the presence of graphene oxide.

clear evidence that the observed quenching was entirely attributable to static quenching of the porphyrin by GO.

Numerous papers, dealing with the photophysics of graphene-dye hybrids, interpreted emission data as proof of an electron-transfer process occurring between a dye and graphene, however one cannot identify definitely what is the quenching mechanisms based solely on the steady-state emission experiments.^{20,44–46} Since ZnTPPH-GO has a different electronic structure as found by the changes in its UV-vis absorption spectra compared to the absorption spectrum of unbound ZnTPPH, any emission from the hybrid material would also be expected to be red shifted compared to that of free ZnTPPH. It is important in this case to remark that upon addition of a GO suspension to a ZnTPPH solution, no change in the shape, as well as, in the position of the peaks in the emission spectra was noticed. In addition, as depicted in Fig. 7, the fluorescence excitation spectrum measured for the ZnTPPH solution, after addition of 0.01 mg mL⁻¹ of GO, coincided perfectly with the absorption spectrum of free ZnTPPH with a maximum at 424 nm. The results presented above, clearly show that ZnTPPH-GO did not exhibit any measurable emission and

that the observed fluorescence in Fig. 4 arose entirely from the free ZnTPPH in the suspension.

The plausible reason for ZnTPPH-GO complex to be non-emissive is the presence of other fast processes that deactivate quickly the singlet excited state.

Femtosecond transient absorption spectroscopy. Femto-second transient absorption measurements were carried out to confirm that the fast deactivation of the singlet excited state of ZnTPPH in the hybrid ZnTPPH-GO, as expected from the emission experiments, can be attributed to an electron-transfer process in the complex between the photoexcited porphyrin and the graphene oxide sheets. The transient absorption spectra recorded shortly after a 425 nm laser pulse excitation of ZnTPPH exhibited absorption band with the characteristic spectral shape of singlet excited states of porphyrins (Fig. 8).^{10,12,13} Unbound ZnTPPH in its singlet excited state has a broad, intense absorption band with a maximum at 453 nm and a Q-band bleach that matches with the Q-band position observed in stationary UV-vis absorption spectra. The excitation wavelength 425 nm used in the present work corresponds to a transition from S₀ to a vibrationally excited level of the S₂ state of porphyrins. The analysis of transient absorbance kinetics at 455 nm at short delays

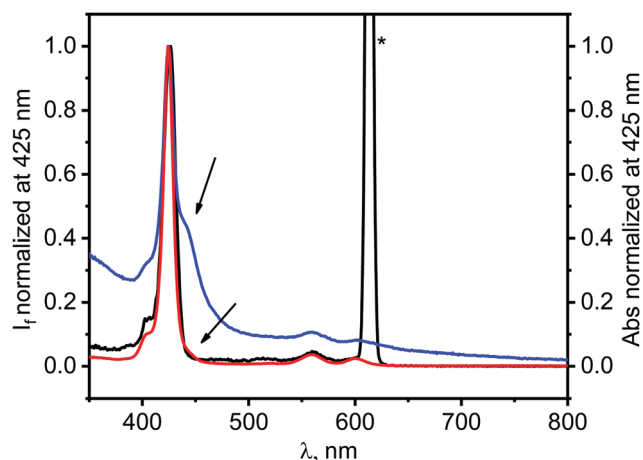


Fig. 7 Normalized fluorescence excitation spectrum measured at 612 nm of the mixture of ZnTPPH (0.7 μM) and GO (0.01 mg mL⁻¹) (black), absorption spectrum of this mixture (blue) and normalized absorption spectrum of ZnTPPH (0.7 μM) in the absence of GO (red). Asterisk denotes scattered excitation light reaching to the detector.

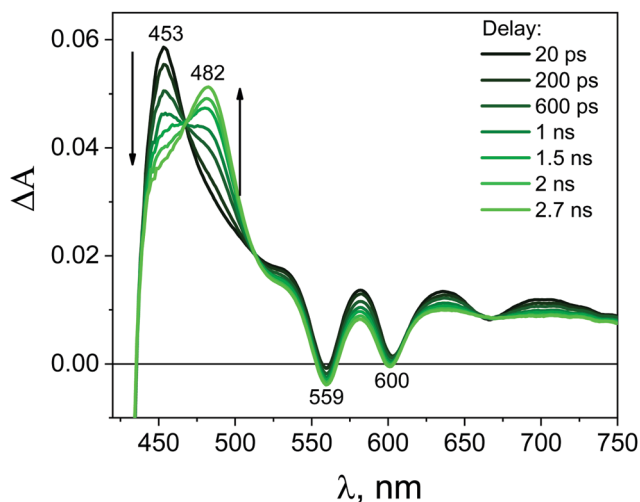


Fig. 8 Transient absorption spectra registered at various time delays for ZnTPPH (10.0 μM) in EtOH-H₂O (1:2 v/v) following the 425 nm laser excitation.



revealed a fast rise component with time constant of only 1.55 ps, which can be presumably attributed to the $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion. See Fig. S4 (ESI[†]) where the observed growth is that of the S_1 state which is growing in directly from the decaying S_2 state. Thus this time constant can be interpreted as the lifetime of the S_2 excited state. It is in agreement with data reported earlier for other Zn(II) porphyrins. Using the up conversion fluorescence technique, Gurzadyan *et al.*⁴⁷ and Mataga *et al.*⁴⁸ have found a value of 2.3 ps for the lifetime of the S_2 state of Zinc(II) tetraphenylporphyrin. Min and co-workers have attributed a transient absorbance decay of 1.6 ps to the $S_2 \rightarrow S_1$ transition in Zn(II) 5,15-bis(3,5-diethoxyphenyl)porphyrin.⁴⁹ The singlet excited state (S_1) lifetime of ZnTPPH was calculated from a monoexponential fit to the decay profile at 455 nm and was found to be 1.47 ns (Fig. S5, ESI[†]), which is in a good agreement with the data received independently from the TCSPC technique (Fig. S3, ESI[†]). As the signal from the $^1\text{ZnTPPH}$ was diminishing (Fig. 8), there was a simultaneous build-up of a strong signal with a maximum at 482 nm and a low intensity signal in the region 600–750 nm, together with an isosbestic point at 513 nm. The kinetic profile at 482 nm was fitted to a monoexponential growth function, and the time constant of 1.34 ns was obtained, which is in agreement with the time constant of the signal decay at 455 nm (Fig. S6, ESI[†]) which corresponds to the decay of the S_1 state population. The broad peak with a maximum absorption at 482 nm can be identified as the absorption of the ZnTPPH triplet excited state ($T_1 \rightarrow T_n$ transition) based on the similarity of the transient spectra obtained in the nanosecond flash photolysis experiment (Fig. 11). This assignment is also consistent with the matching of the excited singlet (S_1) decay of 1.47 ns into the triplet growth of 1.34 ns. See Fig. S6 (ESI[†]) for the matching S_1 decay and triplet growth. The intersystem crossing $S_1 \rightarrow T_1$ efficiently produces ZnTPPH in the triplet excited state.

After mixing the GO and ZnTPPH solutions in such ratio that all ZnTPPH molecules are adsorbed on the GO surface, the recorded transient absorption (TA) spectra (Fig. 9) varied in comparison to the TA spectra (Fig. 8) of free ZnTPPH. At first, before drawing any conclusions concerning the interaction between ZnTPPH in the singlet excited state and GO, it was of great importance to correct the obtained spectra for the transient absorbance of the GO itself (Fig. S7, ESI[†]).^{50,51} Fig. S8 (ESI[†]) presents the TA recorded before the correction for the GO transient absorption.

Importantly, the intense signal in the region 450–550 nm assigned to the singlet excited state absorption of ZnTPPH disappeared. As shown in Fig. 9, a new band in the range of 650–800 nm was observed. In addition, the small bleach of the two Q bands could be detected. It seems reasonable to attribute the band 650–800 nm to the porphyrin cation radical based on the similarity to the reported spectra for the ZnTPPH radical cation⁵² and the predicted shape of the spectra in the theoretical calculations (*vide infra*). Neta *et al.* obtained the spectra of the ZnTPPH radical cation in a pulse radiolysis experiment, and it was found that in neutral solution, the radical cation showed an absorption spectra characterized by a fairly broad band centered at *ca.* 650–690 nm and a weak shoulder at 760 nm.⁵²

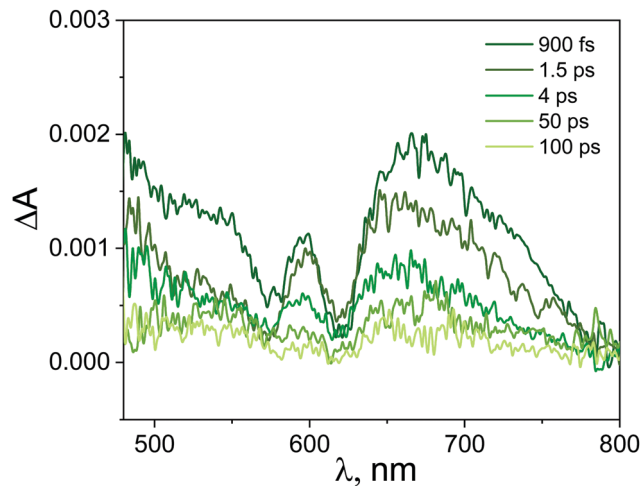


Fig. 9 Transient absorption spectra registered at various time delays for ZnTPPH-GO (ZnTPPH concentration 10.0 μM , GO concentration 0.4 mg mL^{-1}) in water following the 442 nm laser excitation. Transient absorption spectra were corrected for the contribution from GO itself.

The detection of the radical cation of ZnTPPH provides evidence for a photoinduced electron transfer from the porphyrin to the GO. Interestingly the radical cation of ZnTPPH in our studied system was already detected within the temporal resolution of the instrument (300 fs), which indicates two things: first, electron transfer from the zinc porphyrin to GO is very fast and second that the observed spectra of ZnTPPH radical cation corresponds to vertical electron transfer without relaxation (see theoretical calculations section).

Kinetic profiles recorded for ZnTPPH in the absence and presence of GO are depicted in Fig. 10. The decay of the transient absorption was registered at 700 nm. It is clear that within the same time observation window (50 ps), a significant difference can be seen between the two investigated samples.

The analysis of the kinetic profile obtained for the nano-hybrid ZnTPPH-GO is complex due to its similarity to the kinetic profile measured for the GO itself (blue curve in Fig. 10). However, undoubtedly the kinetic profile at 700 nm for ZnTPPH-GO showed a very fast decay dynamics (two exponential decay) compared with the absence of any decay of the excited state of free porphyrin on the same time scale. The time constants extracted from the decay of the ZnTPPH radical cation are 1.6 ps and 20 ps. The slower component is convoluted with the signal from the GO itself. However, the very fast decay of the signal of the ZnTPPH radical cation can be assigned to efficient back electron transfer and recovery of the ground state complex. This is confirmed in transient spectra in Fig. 9, since at delay of 4 ps practically no characteristic ZnTPPH ground state S_0 depletion is observed.

Nanosecond flash photolysis. Nanosecond transient absorption experiments were performed to probe whether the triplet excited state of ZnTPPH could interact with GO. Upon laser excitation at 532 nm, ZnTPPH exhibited a bleaching of the S_0 ground state at 425 nm, 560 nm and 600 nm. Those spectral features matched perfectly with the band positions in the



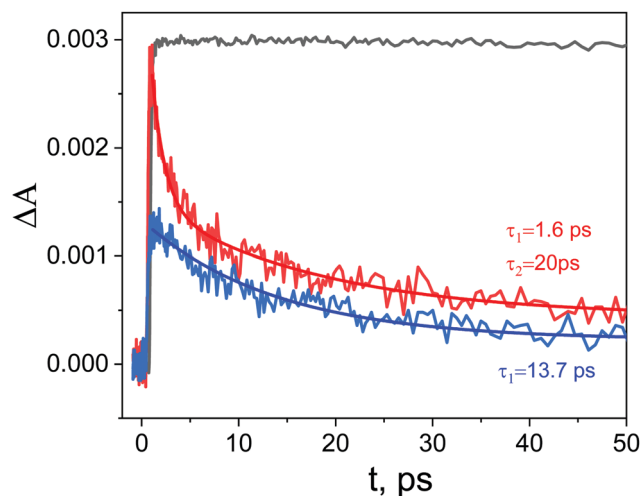


Fig. 10 Transient absorption decays at 700 nm in EtOH–H₂O (1:2 v/v) registered for the ZnTPPH (black curve) and ZnTPPH–GO (red curve) and GO (blue) following the 425 nm laser excitation for ZnTPPH and 442 nm for ZnTPPH–GO and GO. Two exponential decay fit for ZnTPPH–GO (red line) and monoexponential decay fit for GO (blue line).

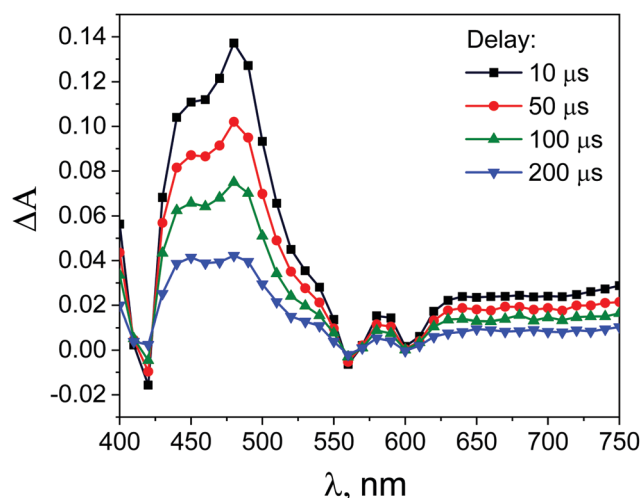


Fig. 11 Transient absorption spectra obtained during laser flash photolysis (with excitation at 532 nm) of deoxygenated solutions of ZnTPPH (35 μM) in EtOH–H₂O (1:2 v/v) after different time delays.

ground-state absorption spectrum of ZnTPPH (Fig. 11). The triplet state absorption was observed with a broad, intense band with a maximum at 480 nm and a weaker band in the range of 600–750 nm (Fig. 11). The triplet absorption spectrum matched the spectra obtained in the femtosecond transient absorption experiment at the longer time delays (Fig. 8). The triplet lifetime was extracted from a monoexponential fit to the transient decay at 480 nm. The kinetic trace was characterized by the time constant of 174 μs (Fig. S9, ESI†). In order to measure the interaction of the triplet state of the ZnTPPH with the GO, the added amount of GO must be low enough so that free ZnTPPH is still present in the solution. Otherwise if all of the ZnTPPH were adsorbed on the GO surface, fast electron transfer from the singlet excited state of ZnTPPH would prevent

intersystem crossing and subsequent population of the triplet state. The intensity of the transient absorption spectra did decrease seven times upon addition of GO (0.02 mg mL^{−1}). This was expected due to part of ZnTPPH being attached to the GO sheet which did not undergo intersystem crossing as a consequence of the very fast process deactivating the singlet excited state when ZnTPPH is complexed to GO (Fig. S10, ESI†). The intersystem crossing of ZnTPPH and the yield of triplet-state formation was suppressed as observed in other porphyrin–GO hybrids.^{10,11}

Surprisingly, the addition of the GO led to the increase of the ZnTPPH triplet lifetime (Fig. S9, ESI†). The triplet lifetime obtained from the monoexponential fit to the 480 nm decay profile was found to be as much as 292 μs. This interesting observation of the increase of the porphyrin triplet lifetime upon addition of graphene has been reported once before in the case of *meso*-tetra(sulfonatophenyl)porphine.⁴³ To explain this somehow unexpected ZnTPPH triplet excited state lifetime increase upon addition of graphene oxide, we propose that in this case the lifetime enhancement is related to conformational restrictions arising when porphyrin molecule in its excited state is adsorbed on the GO surface. Several reports indicate that that triplet excited states decay to the ground state *via* radiationless mechanisms requires flipping and twisting of conformational free *meso*-phenyl rings around the core of the porphyrin in which the electronic density of the triplet excited state is mainly located.^{53,54} It was observed that for flexible molecules the triplet lifetimes increase when the molecules are immobilized on a solid surface of cucurbit[n]urils⁵⁵ or in the porous channels of zeolite.⁵⁶ In our case, once the ZnTPPH molecule in the triplet state is adsorbed on the GO sheet, the possibility for the free rotation of the hydroxyphenyl rings, the substituents to the porphyrin core, is largely suppressed. Thus the radiationless deactivation pathway is impeded leading to the observed elongation of the excited state lifetime. The attribution of the increase of the triplet excited state lifetime of ZnTPPH upon adsorption on GO surface to the decrease of the radiationless rate constant were further discussed based on theoretical calculations (*vide infra*).

Quantum chemical calculations. The orbital picture of free ZnTPPH resembles essentially the Gouterman's picture (Fig. 12): two highest occupied molecular orbitals (HOMOs) are nearly-degenerated similar to the two lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs). The HOMO–LUMO gap of 4.05 eV is marginally larger than in the case of TPPH (3.93 eV).¹⁰

The electronic interaction energy of ZnTPPH with the GO model is relatively large and yields −22.8 kcal mol^{−1}, comparable to one calculated for TPPH (−22.4 kcal mol^{−1}).¹⁰ The optimal distance for this interaction is 4.4 Å, marginally shorter than in the case of the TPPH–GO interaction (4.6 Å). The interaction of ZnTPPH with graphene oxide leads to a twisting of the side rings relative to the porphyrin core from about 60° to 45°, and therefore ZnTPPH gets more flat upon complexation. Analysis of the frontier molecular orbitals of the ZnTPPH–GO nanohybrid, depicted in Fig. 13, reveals a HOMO–LUMO gap of 2.62 eV, the value exactly the same like in the case of TPPH.



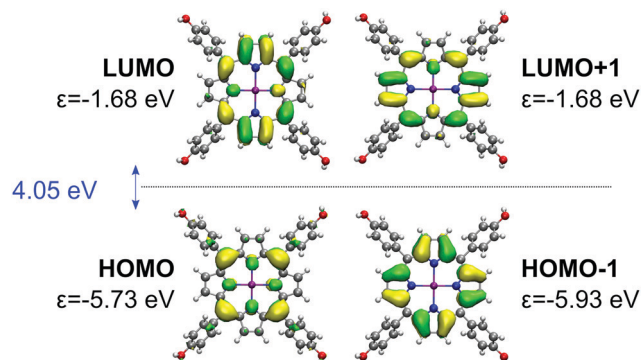


Fig. 12 Gouterman's four orbitals of the ZnTPPH. For each orbital, BHLYP one-electron energy is denoted with ϵ . HOMO–LUMO gap is given in blue.

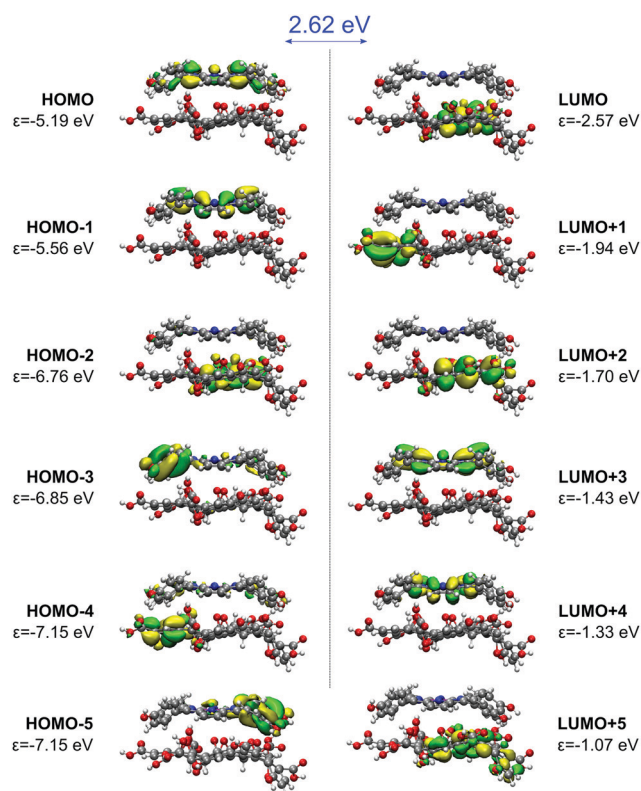


Fig. 13 Frontier molecular orbitals of the ZnTPPH–GO nanohybrid. HOMO–LUMO gap is given in blue.

The HOMO and HOMO–1 orbitals are located within the ZnTPPH moiety while the first three LUMO orbitals are GO-centered. The LUMO+3 and LUMO+4 orbitals correspond to two of Gouterman's π^* orbitals of the free ZnTPPH.

The presented orbital picture constitutes the basis for the absorption spectra interpretation. Fig. 14 provides a comparison between experimental and sTD-DFT computed spectral lines. The calculations reproduce essentially all non-vibronic transitions. Moreover, the experimentally observed Soret band red-shift of 16 nm is well reproduced in theory (36 nm). Interestingly, the experimentally broad Soret band has contributions from multiple transitions. As expected, the most intense

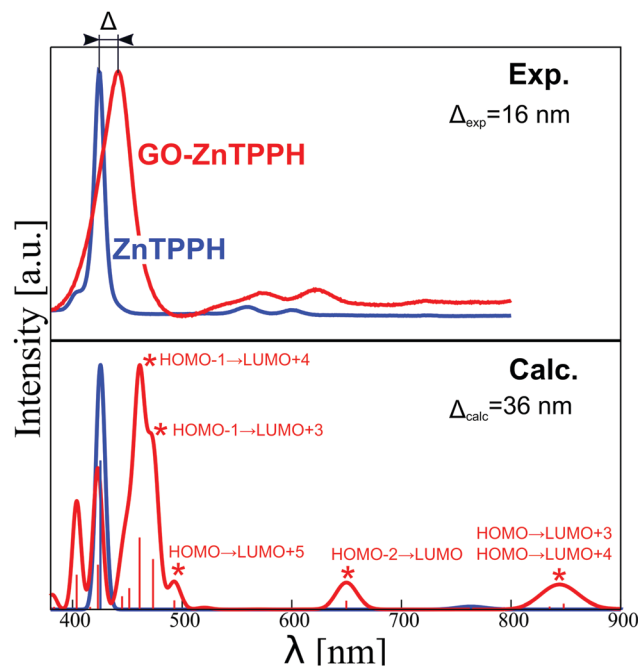


Fig. 14 Comparison of normalized experimental (top) and calculated (bottom) absorption spectra of ZnTPPH (blue) and ZnTPPH–GO complex (red). For the latter, assignment of the observed absorption bands is provided.

are the HOMO–1 $\rightarrow$ LUMO+3/4 transitions that are within the Gouterman's orbitals system. Interestingly, a lower energy satellite about 490 nm is of charge-transfer (CT) character from ZnTPPH to GO and involves primarily the HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 orbitals.

This CT excited state is presumably responsible for changes in transient absorption spectra recorded with excitation wavelength of 442 nm in the femtosecond transient absorption spectroscopy. To further confirm the origin of this spectral feature (experiment in Fig. 9), we computed the spectrum of the ZnTPPH radical cation at two geometries: the geometry of the neutral ZnTPPH and the relaxed, optimal geometry of the radical cation (Fig. S11, ESI†). The former corresponds to a vertical electron detachment (electron transfer to GO) while the latter involves slow molecular scaffold relaxation. Comparison of simulated and experimental spectra shown in Fig. 9 and Fig. S11 (ESI†), respectively, undoubtedly proves that the transient absorption bands correspond to ZnTPPH radical cation that did not relaxed to the optimal geometry. This is reasonable taking into account that the ZnTPPH radical cation was detected within the temporal resolution of the instrument (300 fs).

To get further insight into the nature of low-lying excited states of the ZnTPPH–GO nanoassembly, we performed high-level DLPNO-NEVPT2/CASSCF calculations. The results of these calculations are presented in a form of state-energy diagrams in Fig. 15. As expected, for free ZnTPPH, two degenerated pairs of singlet-excited states (S_1/S_2 and S_3/S_4) are found 1.98 eV and 2.63 eV, respectively, above the ground state. The same holds for T_1/T_2 and T_3/T_4 triplet states (1.70 and 2.02 eV higher in energy than the ground state, respectively). The computed



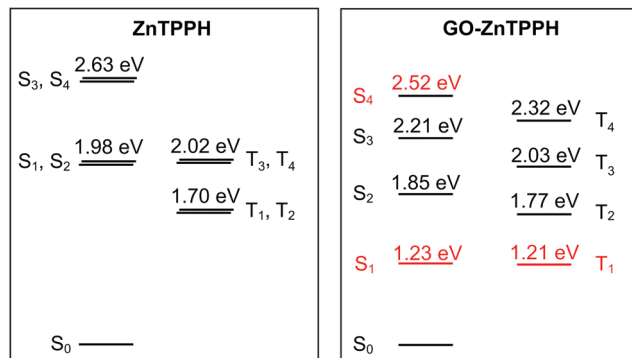


Fig. 15 State-energy diagrams for free ZnTPPH (a) and ZnTPPH-GO nanohybrid (b) computed at the DLPNO-NEVPT2/CASSCF(4,4) and DLPNO-NEVPT2/CASSCF(6,6) levels, respectively. CT states are marked in red. Analysis of dominant configurations for relevant states in the case of GO-ZnTPPH is provided in the ESI,† Fig. S12.

spin-orbit coupling (SOC) matrix element between T₁ and S₀ states is 0.8 cm⁻¹. Once the nanohybrid with GO is formed, the orbital quasi-degeneracy is lifted. Interestingly, the nature of first excited singlet and triplet states changes from porphyrin-centered to charge transfer (Fig. S12, ESI†). Such an S₁ CT state was found 1.23 eV above the ground state, but the corresponding S₁ ← S₀ transition will gain only marginal intensity ($f_{\text{osc}} \approx 10^{-4}$ a.u.) as compared to the S₂ ← S₀ transition ($f_{\text{osc}} \approx 1.6$ a.u.). The higher-lying CT state (S₄) has a markedly larger f_{osc} of 0.03 a.u. Thus, by tuning the laser excitation to 442 nm, the S₄ excited state will gain significant population, and the charge-transfer state would be observed as confirmed experimentally (*vide supra*).

Flash photolysis experiments showed that the lifetime of the triplet state of the ZnTPPH increased upon complexation with the GO. The SOC matrix elements between S₀ and all of the triplet states are larger than in the case of free porphyrin (> 0.8 cm⁻¹, largest element 2.3 cm⁻¹ for $\langle S_0 | \mathbf{H}_{\text{soc}} | T_2 \rangle$). The rate constant for decay of the triplet state is proportional to the square of SOC and inversely proportional to energy difference between the involved states at the crossing geometry.⁵⁷ To first approximation, the crossing geometry can be taken as the ground state geometry. The calculated small increase in SOC is thus compensated by the larger difference in energies between T₂ and ground S₀ states (~0.07 eV) that further underlines the role of relaxation effects that contribute to the elongated lifetime of the triplet state.

Conclusions

First, in the presented work, we have characterized in detail singlet and triplet excited state properties of ZnTPPH in EtOH-H₂O (1:2 v/v). It was determined that the singlet and triplet excited states lifetimes are 1.39 ns and 174 μs, respectively. Afterwards, we explored the interaction of GO with the ground state as well as both triplet excited states of ZnTPPH. Formation of the ground-state ZnTPPH-GO complex in solution was confirmed by the red-shift of the porphyrin Soret absorption

band as well as the successful isolation of the ZnTPPH-GO nanohybrid material. The computed interaction energy is about 22 kcal mol⁻¹. It was found that Stern-Volmer fluorescence quenching can be described in terms of two different quenching regimes depending on the GO concentration. In addition, our comprehensive analysis of the steady-state and time-resolved emission experiments led to the conclusion that fluorescence quenching was solely attributed to static quenching of the porphyrin by GO. Laser flash photolysis showed that the triplet lifetime of the ZnTPPH was increased in the presence of GO from 174 μs to 292 μs. This lifetime enhancement can be rationalized by the restriction in the rotation of the hydroxyphenyl rings, a motion which is required in the radiationless deactivation of the triplet excited-state mechanism. Surprisingly, fluorescence was not detected for the nanohybrid which indicates that a very fast deactivation process must take place. Ultrafast time-resolved transient absorption spectroscopy demonstrated the occurrence of fast electron transfer from the photoexcited ZnTPPH singlet state to GO sheets, as indicated by the formation of a porphyrin radical cation. The presence of charge-transfer states was also confirmed by our comprehensive theoretical study that also provided detailed insights into the nature of the electronically excited states involved in ZnTPPH-GO photochemistry. These results are relevant to the use of such systems in developing energy-conversion assemblies.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This research was financially supported by the National Science Centre (project no. 2015/19/D/ST5/00682). A. K. acknowledges support from the National Science Centre, Poland, grant no. 2018/30/E/ST4/00004. Access to high-performance computing resources was provided by the Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modelling in Warsaw, Poland, under grants no. GB77-11 and GB79-5. We would like to express our gratitude to Dr G. L. Hug for critically reading the manuscript.

References

- 1 J. Albero, D. Mateo and H. García, *Molecules*, 2019, **24**, 906.
- 2 P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 242–251.
- 3 D. Kiessling, R. D. Costa, G. Katsukis, J. Malig, F. Lodermeier, S. Feihl, A. Roth, L. Wibmer, M. Kehrner, M. Volland, P. Wagner, G. G. Wallace, D. L. Officer and D. M. Guldi, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 3085–3098.
- 4 I. V. Lightcap and P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2235–2243.
- 5 Q. Xiang, B. Cheng and J. Yu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 11350–11366.



- 6 G. Xie, K. Zhang, B. Guo, Q. Liu, L. Fang and J. R. Gong, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 3820–3839.
- 7 A. Arrigo, A. Santoro, M. T. Indelli, M. Natali, F. Scandola and S. Campagna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 818–826.
- 8 D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228–240.
- 9 K. Ladomenou, M. Natali, E. Iengo, G. Charalampidis, F. Scandola and A. G. Coutsolelos, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **304–305**, 38–54.
- 10 E. Gacka, A. Wojcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Malolepszy, L. Stobiński, A. Kubas, G. L. Hug, B. Marciniak and A. Lewandowska-Andralojc, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 3368–3380.
- 11 D. Larowska, A. Wojcik, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Malolepszy, L. Stobiński, B. Marciniak and A. Lewandowska-Andralojc, *ChemPhysChem*, 2019, **20**, 1054–1066.
- 12 A. Wojcik and P. V. Kamat, *ACS Nano*, 2010, **4**, 6697–6706.
- 13 S. M. Aly, M. R. Parida, E. Alarousu and O. F. Mohammed, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 10452–10455.
- 14 D. Masih, S. M. Aly, A. Usman, E. Alarousu and O. F. Mohammed, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 9015–9019.
- 15 Y.-J. Yuan, D. Chen, J. Zhong, L.-X. Yang, J.-J. Wang, Z.-T. Yu and Z.-G. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 24452–24462.
- 16 P. Guo, P. Chen and M. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 5336–5345.
- 17 G. Rotas, M. B. Thomas, R. Canton-Vitoria, F. D'Souza and N. Tagmatarchis, *Chem. – Eur. J.*, 2020, **26**, 6652–6661.
- 18 M. B. M. Krishna, V. P. Kumar, N. Venkatramiah, R. Venkatesan and D. N. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 081106.
- 19 M. A. Khaderbad, V. Tjoa, T. Z. Oo, J. Wei, M. Sheri, R. Mangalampalli, V. R. Rao, S. G. Mhaisalkar and N. Mathews, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 4120–4124.
- 20 M. Zhu, Z. Li, B. Xiao, Y. Lu, Y. Du, P. Yang and X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 1732–1740.
- 21 Y. B. Ivanova, A. S. Parfenov and N. Z. Mamardashvili, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, 94–99.
- 22 M. Wendel, S. Nizinski, D. Tuwalska, K. Starzak, D. Szot, D. Prukala, M. Sikorski, S. Wybraniec and G. Burdzinski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 18152–18158.
- 23 T. Pedzinski, A. Markiewicz and B. Marciniak, *Res. Chem. Intermed.*, 2009, **35**, 497–506.
- 24 A. Lurf, H. He, M. Forster and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4477–4482.
- 25 W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339.
- 26 A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 27 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **33**, 8822–8824.
- 28 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 29 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 30 H. Kruse and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 154101.
- 31 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372–1377.
- 32 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 33 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1327.
- 34 C. Bannwarth and S. Grimme, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, **1040–1041**, 45–53.
- 35 C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10252–10264.
- 36 B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Sigbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157.
- 37 M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 1139–1161.
- 38 D. Ganyushin and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 024103.
- 39 M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, **6**, 138–163.
- 40 M. Gouterman, G. H. Wagnière and L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.*, 1963, **11**, 108–127.
- 41 Y. Xu, L. Zhao, H. Bai, W. Hong, C. Li and G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13490–13497.
- 42 A. Lewandowska-Andralojc and B. Marciniak, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 1898–1901.
- 43 M. de Miguel, M. Álvaro and H. García, *Langmuir*, 2012, **28**, 2849–2857.
- 44 Z. Mou, Y. Dong, S. Li, Y. Du, X. Wang, P. Yang and S. Wang, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2011, **36**, 8885–8893.
- 45 W. Zhang, Y. Li and S. Peng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 15187–15195.
- 46 S. Min and G. Lu, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2012, **37**, 10564–10574.
- 47 G. G. Gurzadyan, T.-H. Tran-Thi and T. Gustavsson, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 385–388.
- 48 N. Mataga, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Yoshida and A. Osuka, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4001–4004.
- 49 C.-K. Min, T. Joo, M.-C. Yoon, C. M. Kim, Y. N. Hwang, D. Kim, N. Aratani, N. Yoshida and A. Osuka, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 6750–6758.
- 50 S. Kaniyankandy, S. N. Achary, S. Rawalekar and H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 19110–19116.
- 51 X. Wen, P. Yu, Y.-R. Toh, Y.-C. Lee, K.-Y. Huang, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer and J. Tang, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 3826–3834.
- 52 P. Neta, M.-C. Richoux, A. Harriman and L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1986, **82**, 209–217.
- 53 A. Lukaszewicz, J. Karolczak, D. Kowalska, A. Maciejewski, M. Ziolek and R. P. Steer, *Chem. Phys.*, 2007, **331**, 359–372.
- 54 U. Tripathy, D. Kowalska, X. Liu, S. Velate and R. P. Steer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 5824–5833.
- 55 C. G. Silva, M. de Miguel, B. Ferrer, M. Álvaro and H. García, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, **8**, 1650–1654.
- 56 M. Álvaro, A. Corma, B. Ferrer, H. García and E. Palomares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1345–1349.
- 57 A. O. Lykhin and S. A. Varganov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 5500–5508.
- 58 Y. Guo, K. Sivalingam, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 94111.



Supporting Information

Interaction of Light with Non-Covalent Zinc Porphyrin-Graphene Oxide Nanohybrid

Ewelina Gacka¹, Gotard Burdzinski², Bronisław Marciniak^{1,3}, Adam Kubas^{4,}, Anna
Lewandowska-Andralojc^{1,3*}*

¹Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614
Poznań, Poland

²Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614
Poznań

³Center for Advanced Technology, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu
Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Poland

⁴Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224
Warsaw, Poland

alewand@amu.edu.pl, akubas@ichf.edu.pl

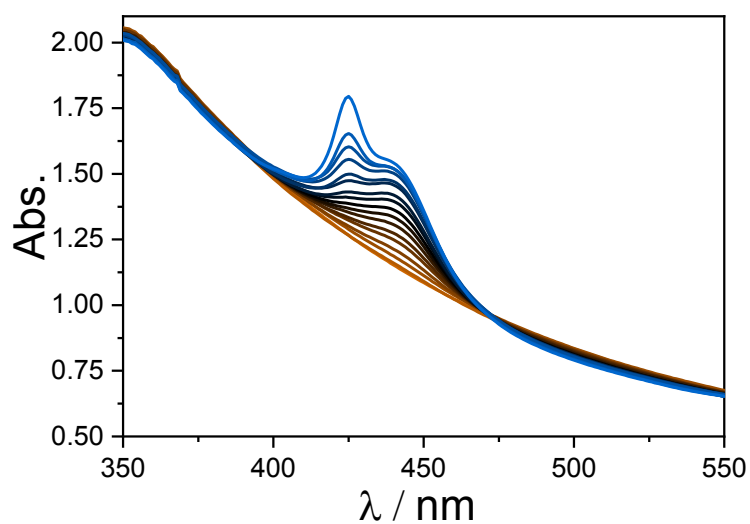


Figure S1. Absorption spectra recorded during addition of EtOH-H₂O (1:2 v/v) solution of TPPH (0-2.7 μ M) to 0.1 mg mL⁻¹ GO in H₂O (3 mL).

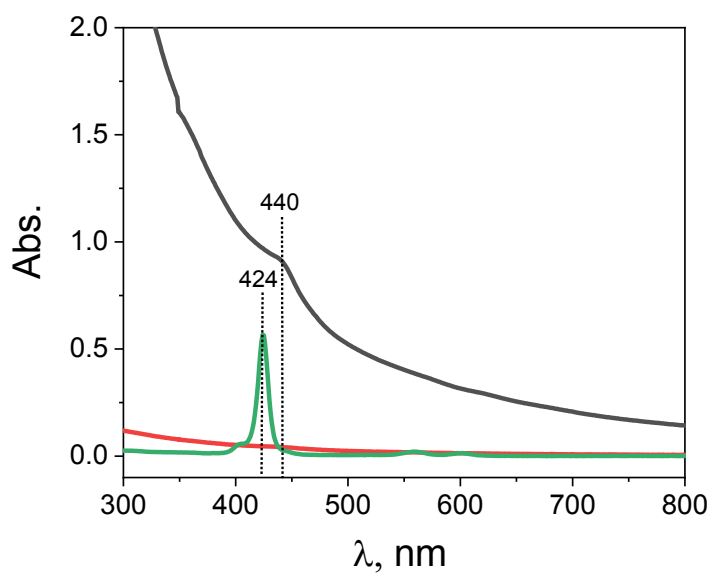


Figure S2. Absorption spectrum of ZnTPPH with the addition of GO suspension (black line), spectrum of the supernatant after centrifuging (red line), spectrum of ZnTPPH before addition of GO (green line).

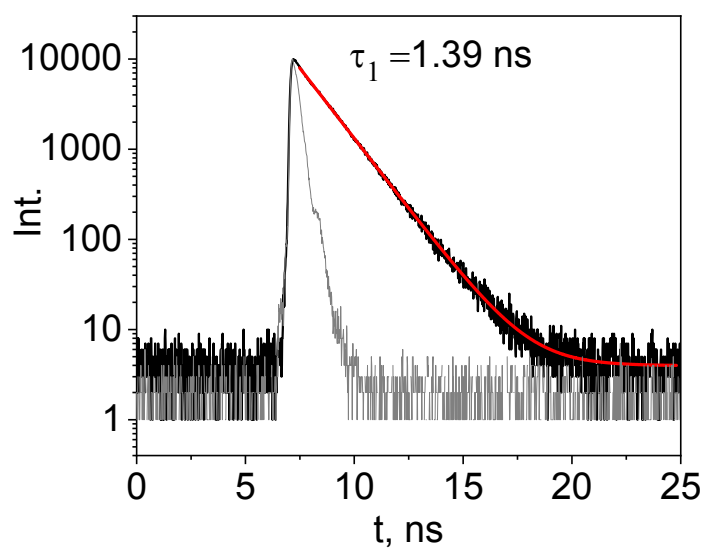


Figure S3 Decay of ZnTPPH fluorescence (black), prompt (grey), $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, monoexponential fit to the decay profile (red).

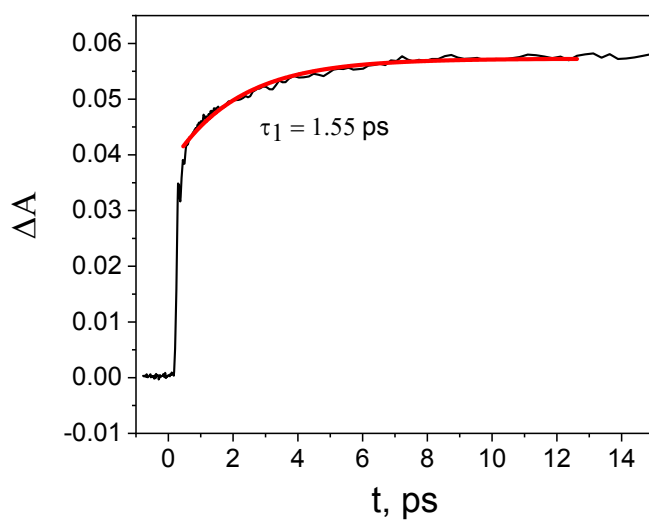


Figure S4 Transient absorption decay at 455 nm at early time delays in EtOH-H₂O (1:2 v/v) recorded for ZnTPPH following 425 nm laser excitation, red-monoexponential fit to the decay profile.

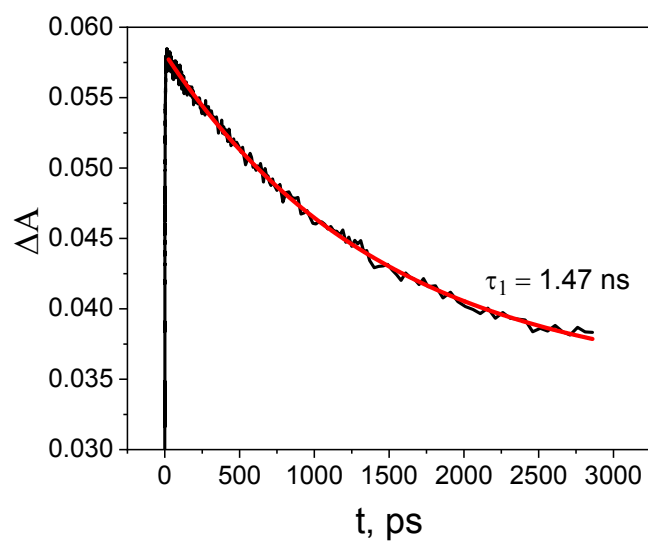


Figure S5 Transient absorption decays at 455 nm in EtOH-H₂O (1:2 v/v) recorded for ZnTPPH following 425 nm laser excitation, red-monoexponential fit to the decay profile.

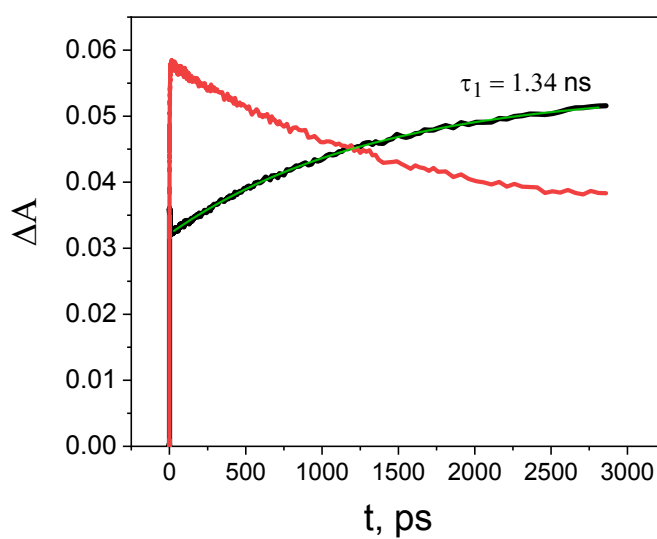


Figure S6 Comparison of transient absorption kinetics: decay at 455 nm (red) and rise at 482 nm (black) in EtOH-H₂O (1:2 v/v) recorded for ZnTPPH following 425 nm laser excitation, green-monoexponential fit to the growth profile at 482 nm.

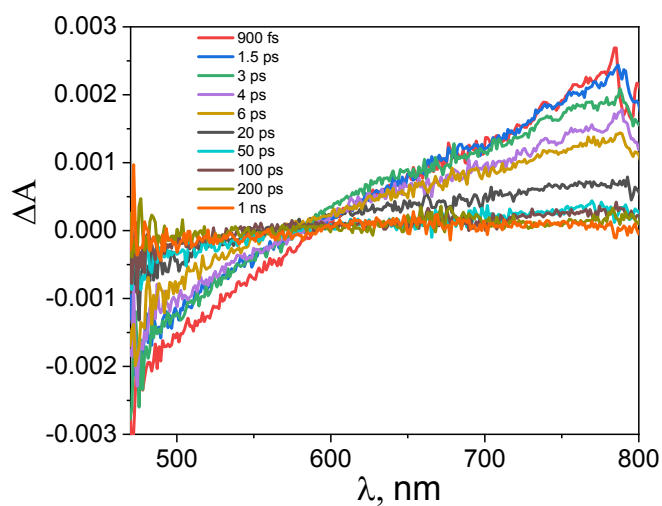


Figure S7 Transient absorption spectra registered at various time delays for GO (1.0 mg mL^{-1}) in water following 442 nm laser excitation.

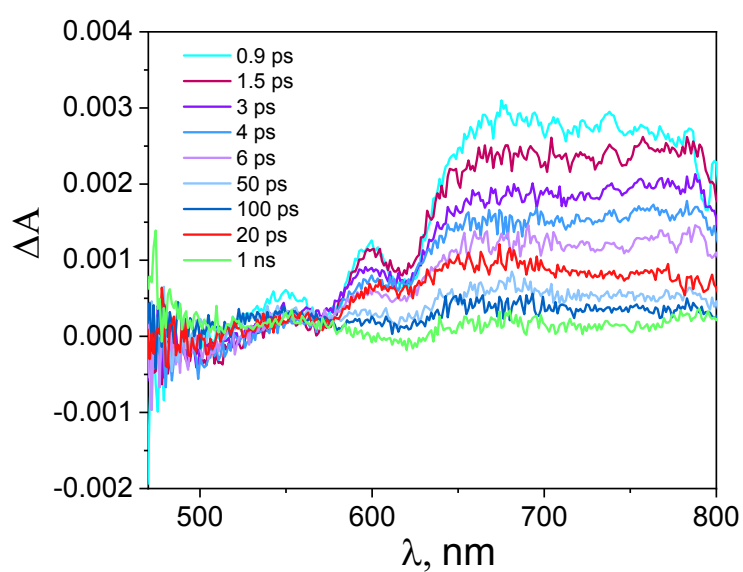


Figure S8 Transient absorption spectra registered at various time delays for ZnTPPH-GO (ZnTPPH concentration $10.0 \text{ } \mu\text{M}$, GO – 0.4 mg mL^{-1}) in EtOH- H_2O (1:2 v/v) following 442 nm laser excitation without correction for the transient absorbance of the GO itself.

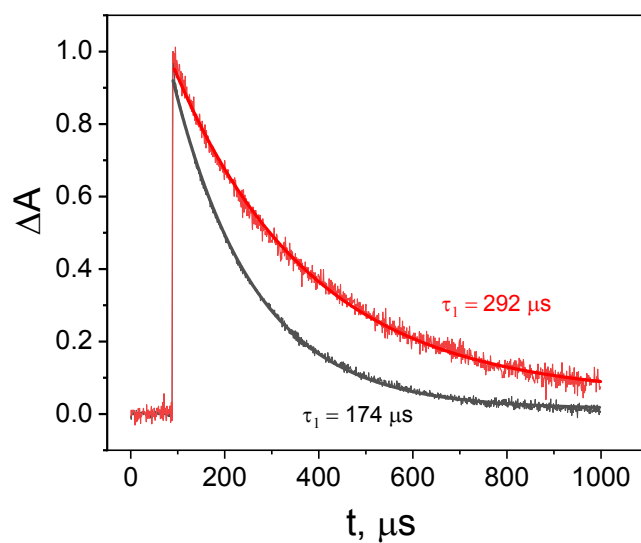


Figure S9. Normalized decay profiles monitored at 480 nm obtained during nanosecond laser flash photolysis (with excitation at 532 nm) of deoxygenated solutions of ZnTPPH (35 μM) (black) and for ZnTPPH in the presence of GO (0.02 mg mL^{-1}) (red).

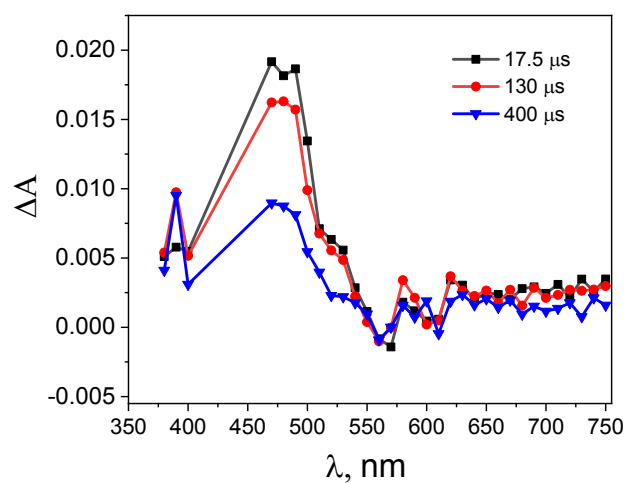


Figure S10 Transient absorption spectra obtained during laser flash photolysis (with excitation at 532 nm) of deoxygenated solutions of ZnTPPH (35 μM) in EtOH- H_2O (1:2 v/v) in the presence of GO (0.02 mg mL^{-1}) after different time delays.

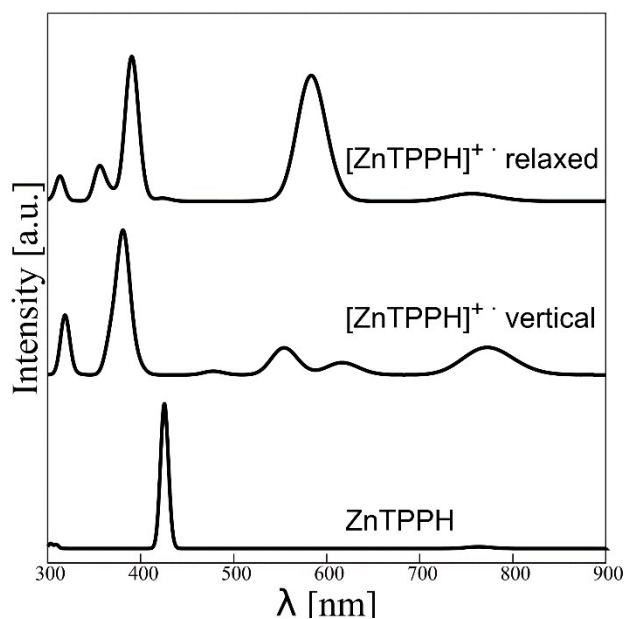


Figure S11. Comparison of computed absorption spectra for neutral ZnTPPH (bottom) with ZnTPPH radical cation spectra at the geometry of the neutral species (vertical detachment, middle) and at the optimized geometry (adiabatic detachment, top).

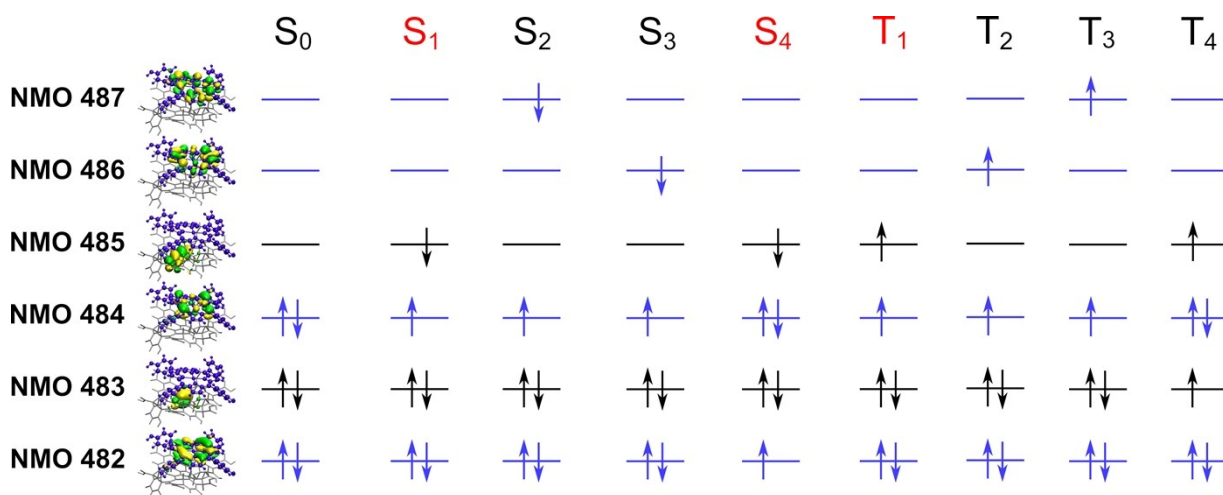


Figure S12. Dominant configurations for selected states in the CASSCF(6,6) wave function. Occupations are provided for natural molecular orbitals (NMOs) 482 – 487 (left) that form the

active space. ZnTPPH-centered and GO-centered NMOs are given in blue and black, respectively. CT states are marked in red.

Cartesian coordinates

ZnTPPH-GO

C	12.823895	-18.558708	1.076075
C	11.921374	-17.552965	0.484931
C	12.689633	-19.861179	0.719530
C	10.845991	-18.019333	-0.503114
C	11.658834	-20.346257	-0.162149
C	10.801794	-19.503300	-0.782470
C	13.936741	-16.645736	2.340127
C	13.760182	-15.839373	1.046846
C	13.916890	-18.166587	2.046185
C	12.405379	-16.157051	0.421914
C	14.871874	-14.555946	3.667589
C	14.695120	-13.758919	2.385082
C	14.597685	-16.050313	3.546942
C	14.028384	-14.341210	1.181096
C	16.176872	-12.667960	4.616342
C	15.326062	-11.746363	3.817571
C	16.097734	-14.032646	4.382358
C	14.611517	-12.273456	2.640703
C	17.112439	-10.762057	5.818883
C	16.454577	-9.859314	4.904350
C	17.029045	-12.119817	5.615549
C	15.668329	-10.315960	3.901811
C	15.163598	-9.400720	2.845153
C	14.577980	-9.949941	1.567196
C	14.482566	-11.459694	1.381101
C	13.292201	-11.957165	0.595111
C	13.234495	-13.426823	0.318971
C	12.295348	-13.882093	-0.572339
C	11.924373	-15.272154	-0.674060
C	11.115175	-15.780337	-1.676258
C	10.747140	-17.169798	-1.753891
C	10.140342	-17.711885	-2.866649
C	9.784475	-19.884357	-1.752513
C	9.516062	-18.996409	-2.764957
C	10.571799	-14.891238	-2.728588
C	10.137461	-15.458672	-4.041729
C	9.973058	-16.968392	-4.173784
C	11.601821	-12.911341	-1.461396
C	10.848365	-13.440605	-2.603561
C	12.605892	-11.009338	-0.294692
C	12.195873	-11.525632	-1.639701
C	13.745208	-9.081548	0.720680
C	12.888184	-9.564118	-0.203413
C	10.409516	-14.682794	-5.267971
C	10.808791	-15.343242	-6.383514
C	10.703010	-17.548961	-5.363748
C	11.000820	-16.773769	-6.433449
C	10.865580	-12.569513	-3.825083
C	10.640774	-13.213352	-5.154102
C	11.327892	-10.589167	-2.472179
C	10.696388	-11.128803	-3.545300

C	12.054509	-8.693507	-1.021715
C	11.292870	-9.169252	-2.098283
C	13.830398	-19.004614	3.331186
O	14.807700	-19.261429	4.027863
O	12.602696	-19.406512	3.653460
C	9.018339	-21.142983	-1.737824
O	8.044546	-21.394609	-2.445382
O	9.451116	-22.058874	-0.823912
O	13.599262	-20.764211	1.214501
O	15.300417	-16.737225	4.488670
O	17.025777	-14.889047	4.818805
O	11.391740	-16.525756	1.388050
O	13.154526	-16.232878	3.474643
O	15.486512	-14.082344	1.233038
C	17.736535	-10.202602	7.020988
O	17.483995	-9.092255	7.486754
O	18.618179	-11.043668	7.634657
C	14.737364	-8.010970	3.286651
O	15.040515	-6.975344	2.736594
O	13.947857	-8.095740	4.383849
C	10.432260	-8.250697	-2.865225
O	9.795293	-8.490092	-3.878844
O	10.340466	-6.973234	-2.314204
C	10.052643	-12.360280	-6.254720
O	8.917963	-12.499523	-6.662262
O	10.912323	-11.416326	-6.710933
O	10.878986	-18.895225	-5.299909
O	9.155673	-14.988741	-3.099065
O	11.988968	-12.904887	-4.709851
O	10.159172	-12.934067	-1.436356
O	12.092739	-7.420203	-0.617988
O	11.945493	-11.481413	0.908939
O	15.945601	-9.441172	1.641270
O	13.829807	-11.928860	3.785575
H	9.895252	-17.807590	0.039643
H	11.589498	-21.421225	-0.333927
H	14.528975	-16.196391	0.337208
H	14.904086	-18.424761	1.622672
H	14.032714	-14.199953	4.293083
H	16.634329	-8.790840	5.032071
H	17.531409	-12.779508	6.327417
H	15.354906	-11.735846	0.763889
H	8.806473	-19.292545	-3.536880
H	8.901206	-17.085363	-4.448495
H	13.142668	-11.658627	-2.199945
H	13.902783	-8.008568	0.822382
H	11.098887	-14.767078	-7.264569
H	11.424987	-17.218635	-7.336338
H	10.120397	-10.509932	-4.223755
H	12.660703	-19.758565	4.574615
H	8.831359	-22.813062	-0.911188
H	13.337248	-21.660467	0.942046
H	15.295513	-17.714913	4.311152
H	17.781017	-14.370517	5.164658
H	18.900692	-10.579444	8.449492
H	13.707906	-7.181322	4.643177
H	9.450381	-6.621211	-2.562901
H	10.405431	-10.890441	-7.365649
H	11.256091	-19.205240	-6.144631
H	11.419981	-6.913124	-1.153525

C	10.511801	-16.688288	5.265182
C	7.768760	-16.110967	1.246720
C	8.519114	-11.275508	1.458153
C	11.307620	-11.852804	5.442396
N	8.319833	-13.736354	1.742468
N	9.143123	-16.025630	3.304700
N	10.659486	-14.220044	5.041929
N	9.834389	-11.939903	3.445121
C	11.181262	-13.206278	5.823125
C	10.834759	-15.399902	5.735204
C	9.790255	-16.959530	4.085530
C	8.561554	-16.704259	2.253285
C	10.745741	-11.307379	4.265804
C	9.486499	-11.040200	2.457196
C	7.887495	-12.523240	1.246112
C	7.552693	-14.714957	1.145557
C	11.635022	-13.761862	7.076988
C	11.430173	-15.114826	7.018952
C	9.642577	-18.265331	3.488280
C	8.897447	-18.108317	2.353432
C	6.533374	-14.091553	0.335921
C	6.736794	-12.739803	0.401891
C	11.036148	-9.995007	3.735648
C	10.261668	-9.830259	2.621342
H	12.031743	-13.188572	7.907811
H	11.635282	-15.848232	7.792137
H	10.088232	-19.182654	3.850546
H	8.632471	-18.885052	1.644821
H	5.745228	-14.617390	-0.192646
H	6.143303	-11.960233	-0.062676
H	11.785203	-9.316521	4.127124
H	10.268610	-8.985699	1.940762
C	11.015191	-17.850946	6.035594
C	12.383746	-17.980212	6.337809
C	10.157990	-18.890856	6.433118
H	13.074562	-17.201505	6.016922
H	9.090903	-18.804314	6.225938
C	12.885045	-19.113620	6.977430
C	10.643028	-20.026492	7.081985
H	13.950430	-19.214416	7.184652
H	9.953621	-20.817925	7.388070
C	12.012462	-20.144617	7.353976
C	7.221827	-16.956943	0.161057
C	6.658328	-18.234841	0.361961
C	7.313626	-16.501768	-1.168769
H	6.489183	-18.590106	1.378034
H	7.761083	-15.532023	-1.368401
C	6.299042	-19.046932	-0.711585
C	6.914137	-17.284901	-2.243645
H	5.880316	-20.039293	-0.537036
H	7.015397	-16.914664	-3.264416
C	6.456715	-18.588393	-2.029021
C	8.185563	-10.189482	0.506982
C	7.943830	-8.859218	0.903190
C	8.120049	-10.478226	-0.869074
H	7.937752	-8.613259	1.965014
H	8.344179	-11.484759	-1.213211
C	7.702564	-7.851554	-0.030475
C	7.838222	-9.491427	-1.805217
H	7.532737	-6.822524	0.286611

H	7.824071	-9.739406	-2.867177
C	7.663371	-8.170305	-1.390051
C	12.145226	-10.962213	6.278208
C	13.429859	-11.359585	6.690038
C	11.728042	-9.666206	6.641898
H	13.781852	-12.359386	6.441465
H	10.715071	-9.349149	6.392734
C	14.281169	-10.489095	7.358873
C	12.582370	-8.776073	7.287795
H	15.269156	-10.827577	7.664922
H	12.255192	-7.766090	7.537763
C	13.893494	-9.164044	7.600033
Zn	9.535460	-13.988759	3.356205
O	12.553697	-21.236647	7.984027
H	11.837108	-21.860626	8.196670
O	14.744922	-8.235262	8.124367
H	15.671748	-8.552862	8.020134
O	7.506843	-7.138401	-2.308249
H	7.453948	-7.544202	-3.195664
O	6.190889	-19.374477	-3.120823
H	6.543645	-20.272307	-2.927779

ZnTPPH

C	-0.071145	-1.445928	-3.040890
C	-0.136505	2.020293	0.425461
C	-0.136575	-1.446212	3.891966
C	-0.071216	-4.912563	0.425745
N	-0.102107	0.006430	1.878103
N	-0.132641	0.006004	-1.026951
N	-0.046306	-2.898060	-1.026387
N	-0.132699	-2.898623	1.877676
C	-0.110416	-4.262159	-0.822089
C	-0.110384	-2.693761	-2.390487
C	-0.042742	-0.198247	-2.389565
C	-0.072461	1.370060	-0.821329
C	-0.042824	-4.261239	1.673427
C	-0.072542	-2.693003	3.241734
C	-0.189116	-0.199440	3.240656
C	-0.189084	1.368985	1.672231
C	-0.246346	-4.933626	-2.095085
C	-0.246326	-3.966754	-3.061957
C	0.106891	1.074825	-3.058069
C	0.088042	2.041723	-2.091321
C	-0.364299	2.037358	2.942065
C	-0.364319	1.070397	3.909025
C	0.106770	-4.929746	2.946501
C	0.087922	-3.962998	3.913400
H	-0.356505	-6.004999	-2.229248
H	-0.356466	-4.100915	-4.133332
H	0.240011	1.208583	-4.126828
H	0.201493	3.113094	-2.222969
H	-0.501419	3.105995	3.072970
H	-0.501458	1.201306	4.977660
H	0.239866	-5.998508	3.080261
H	0.201350	-4.094649	4.984772
C	-0.060560	-1.445551	-4.528484
C	0.991389	-2.039830	-5.246668
C	-1.102525	-0.851810	-5.256761
H	1.814450	-2.497303	-4.696408
H	-1.933325	-0.394096	-4.718617

C	1.010297	-2.042297	-6.638744
C	-1.099616	-0.851696	-6.651202
H	1.834288	-2.494338	-7.191052
H	-1.927927	-0.395134	-7.199750
C	-0.040401	-1.447225	-7.347529
C	-0.148618	3.508007	0.425370
C	-1.192713	4.224639	-0.184292
C	0.883883	4.237702	1.033539
H	-2.008312	3.672848	-0.653149
H	1.708471	3.700430	1.503362
C	-1.213144	5.616731	-0.187923
C	0.879544	5.632210	1.032642
H	-2.031213	6.167953	-0.651919
H	1.700699	6.182069	1.500454
C	-0.171754	6.327001	0.421520
C	-0.148719	-1.446303	5.379679
C	-1.192838	-2.055950	6.096289
C	0.883776	-0.838149	6.109396
H	-2.008432	-2.524795	5.544481
H	1.708382	-0.368339	5.572141
C	-1.213298	-2.059581	7.488381
C	0.879407	-0.839047	7.503904
H	-2.031385	-2.523565	8.039586
H	1.700557	-0.371246	8.053780
C	-0.171914	-1.450154	8.198673
C	-0.060662	-6.400158	0.426122
C	0.991281	-7.118365	-0.168139
C	-1.102653	-7.128412	1.019847
H	1.814361	-6.568123	-0.625599
H	-1.933448	-6.590250	1.477547
C	1.010159	-8.510441	-0.170605
C	-1.099774	-8.522853	1.019962
H	1.834145	-9.062768	-0.622632
H	-1.928104	-9.071383	1.476511
C	-0.040564	-9.219204	0.424451
Zn	-0.103125	-1.446314	0.425359
O	0.020383	-1.476997	-8.717889
H	-0.769861	-1.032664	-9.072675
O	0.020191	-10.589565	0.394680
H	-0.770068	-10.944333	0.839001
O	-0.233690	-1.481902	9.569029
H	0.550317	-1.027585	9.924992
O	-0.233502	7.697359	0.389770
H	0.550507	8.053306	0.844099



OPEN

Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production

Ewelina Gacka^{1,2}, Łukasz Majchrzycki², Bronisław Marciniak^{1,2} & Anna Lewandowska-Andralojc^{1,2}✉

The present study explored the correlation between the photocatalytic activity toward hydrogen production of the graphene-based materials and graphene oxide (GO) morphology. In this work we applied the technique based on the combination of time-dependent sonication and iterative centrifugation cascades, which were designed to achieve nanosheets size and the number of layers selection. First such obtained GO dispersions were characterized by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and optical spectroscopy. Those combined measurements showed that the intensity of the π - π peak at 230 nm seems to be very sensitive to the number of layers of nanosheets. Next, GO dispersions were used to establish influence of the size and the number of layers of GO flakes on the photocatalytic hydrogen production in the photocatalytic system, containing eosin Y as a sensitizer, triethanolamine as a sacrificial electron donor, and CoSO_4 as precatalyst. The H_2 production efficiency varied by a factor of 3.7 for GO dispersions sonicated for various amount of time. Interestingly it was found that too long ultrasound treatment had negative impact on the GO enhancement of hydrogen production which was related to the fragmentation of GO flakes. The photocatalytic system produced the highest amount of H_2 when graphene oxide occurs as monolayers and efficiency becomes lower with the decrease of GO sheets size. Our results demonstrate the importance of optimizing the size and the number of layers of the GO flakes prior to preparation of GO-based materials.

Visible-light-driven water splitting is a long-standing goal for solar energy conversion. The known systems often suffer from the low photo-to-energy conversion efficiency that is related to poor electron transport between the photosensitizer/semiconductor and the catalyst. Most of the research, that involves systems in which the light harvester and the catalyst are not chemically linked and thus interaction between the components is exclusively controlled by diffusion. A novel strategy to enhance efficient charge separation and transport in photocatalytic H_2 production systems appeared with the discovery of graphene^{1,2}. The composites photocatalyst that includes graphene could have improved charge separation which results in better photocatalytic activity. Moreover, graphene due to its unique two-dimensional structure could act as a support that increases the specific surface of the material. However, graphene is a hydrophobic material what limits its application in water splitting process. Therefore, its two hydrophilic derivatives: graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) were found to be more suitable for application in photocatalytic water splitting system.

Much effort has been recently applied to design and fabricate multifunctional materials based on GO and RGO^{2,3}. In the past 10 years, graphene-based materials were explored by a number of research groups and the concept of incorporating graphene type materials in the photocatalytic systems have been proven valid^{2–12}. The first example of the use of graphene for photocatalytic hydrogen production was the system composed of eosin Y (EY), RGO with Pt nanoparticles dispersed on its surface¹³. The largest apparent quantum yield (AQE) of 9.3% was achieved under 520 nm irradiation using triethanolamine (TEOA) as a sacrificial reagent¹³. More recently, a few graphene-based systems that employ photosensitizers and catalysts (CoSnO_x , NiS_x , MoS_2) that are both derived from earth-abundant materials were also reported for photocatalytic hydrogen production^{9,11,14}. Yuan

¹Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland. ²Center for Advanced Technology, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Poland. ✉email: alewand@amu.edu.pl

et al. presented enhanced photocatalytic activity toward hydrogen generation in a non-noble metal system for photocatalytic H_2 generation that combined Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-N-methylpyridyl) porphyrin and RGO decorated with MoS_2 as the catalyst¹⁴. Enhancement of photocatalytic hydrogen evolution was attributed to the facilitation of charge separation in the presence of graphene. Despite proof-of-concept studies on the application of graphene-based materials in photocatalysis, there are still some challenges to be addressed, which are thought to greatly inhibit practical applications. Surprisingly, despite the fact that it is well accepted that graphene-based materials has the potential to boost the efficiency of photocatalytic hydrogen systems, the link between morphological properties of GO or RGO (flakes size and the number of layers) and photocatalytic performances has not been explored yet.

However, a polydispersity of graphene flakes has brought scientist attention as it presents important issues in many applications since the properties of graphene are inextricably linked to its structure^{15–19}. It was reported previously that many applications require controlled nanosheet properties of materials^{20–23}. For example, counter electrode in the dye-sensitized solar cell require small nanosheets²³ whereas mechanical reinforcement of composites demands large ones²¹. Lyons et al. presented that smaller flakes result in more junctions and so lower conductivity²⁴. More precisely, graphene can stack into a thick multilayer structure via van der Waals force decreasing significantly the material's specific surface area and conductivity.

We are unaware of any deliberate works in the literature on the control of the morphology parameters of GO that was applied in the hybrid materials for photocatalytic hydrogen production. Since there is no prior study that focuses on the GO size and the number of layers selection it is currently unclear whether those parameters actually matter in photocatalytic hydrogen production. Therefore, a systematic exploration of the effect of the GO size and the number of layers is highly required to provide a reasonable correction for optimizing the photocatalytic hydrogen production efficiency. With this work, we aim at filling this gap. Most graphene-oxide dispersions contain large variations in the number of layers, lateral area, and shape of the graphene oxide flakes. Here we applied the technique based on the combination of time-dependent sonication and iterative centrifugation cascades, which were designed to achieve nanosheets size and the number of layers selection. Such obtained dispersions were used to establish a correlation between the photocatalytic activity of the graphene-based materials and GO morphology. Our results clearly demonstrated that both GO size and the number of layers influences the efficiency of the photocatalytic hydrogen production, while the effect of the number of layers was much more profound.

Experimental

Materials. Eosin Y and triethanolamine were purchased from Sigma Aldrich, $CoSO_4$ was purchased from Alfa Aesar and graphene oxide (GO-powder < 35 mesh, C/O atomic ratio = 2.5–2.6) was purchased from Abalonyx. All experiments were performed with one batch of GO that ensured constant elemental composition. Solutions were prepared with ultrapure water (18 M Ω cm).

Sonication treatment of GO dispersions. A total of 90 mg of GO powder were sonicated for various time in 30 mL of ultrapure water using a sonic bath (Bandelin, Sonorex Super RK 103 H, 560 W). The dispersion was sonicated under ice-cooling in order to avoid heating effects. The dispersion after various sonication time and dilution were characterized by optical spectroscopy and atomic force microscopy.

Preparation of size fractionated GO dispersions. The dispersion of GO after sonication with the high content of monolayers determined by atomic force microscopy (AFM) referred to as stock dispersion was used for nanosheets size selection. The size selection was obtained by means of controlled centrifugation with sequentially increasing rotation speeds using stock GO dispersion. The dispersion was centrifuged in a MPW-352R centrifuge equipped with a fixed-angle rotor Nalgene 11469 (radius of rotor equals 90 mm). In the standard primary cascade, stock GO suspension was subjected to centrifugation at 4 krpm (100 min). The sediment was collected while the supernatant was centrifuged at 8 krpm (100 min). Again, the sediment was collected and the supernatant subjected to centrifugation at higher speeds 12 krpm (100 min). The concentration of nanomaterial in each fraction was determined by weighing the sediment after its drying overnight at 60 °C.

Photocatalytic reaction. The photochemical reaction has been performed according to procedure described elsewhere²⁵. In brief, in a photochemical reaction 3 mL of an aqueous solution of TEOA (0.2 M) and a certain amount of EY, GO and $CoSO_4$ were placed in a quartz 1 cm $\times$ 1 cm cuvette. The pH of the solution was 10.8. The mixture was then degassed by bubbling argon through it for 30 min. Then the solution was stirred continuously and exposed to irradiation from a Broadband Halogen Fiber Optic Illuminator (Thorlabs' OSL2 High-Intensity Fiber Light Source with a 150 W halogen lamp). The generated H_2 was monitored by a gas chromatograph (GC Agilent 7890B) equipped with a thermal conductivity detector. The experiments were repeated independently four times using each time newly prepared GO suspensions.

Experimental apparatus. Extinction spectra of the GO dispersions were measured using a two-beam spectrometer Cary 100 UV–Vis scanning from 800 to 200 nm with 1 nm step. It should be noted that the extinction (Ext) is a combination of both the absorption (Abs) and scattering (Sca) where $Ext(\lambda) = Abs(\lambda) + Sca(\lambda)$. The morphology of the GO flakes were analyzed using atomic force microscopy (AFM) Agilent 5500. The AFM imaging was realized using soft tapping mode by All-In-One Al cantilever (Budget Sensors) probe C, with a nominal force constant 7.4 N m⁻¹ and resonant frequency 150 kHz on the typical scan frequency of 0.2 Hz. For such analysis, the 0.1 mg mL⁻¹ GO water dispersions were highly diluted in the ratio of approximately 50 μ L:1 mL, deposited on freshly cleaved mica and left at room temperature for at least 24 h. The morphology of

graphene oxide flakes was also examined by scanning electron microscopy (SEM) Quanta 250 FEG, FEI. Four water dispersions of GO (0.01 mg mL^{-1}) with different sonication time were drop casted on silicon wafer substrate and left at room temperature to dry. The measurements were performed in a high vacuum using accelerating voltage 2 kV.

Results

Sonication treatment of GO nanosheets. The raw GO sample used in this study were synthesized by a proprietary modified Hummers method and purchased from Abalonyx. The formed GO can stack into thick multilayer structure via van der Waals force decreasing significantly the material's specific surface area and conductivity which in turn may influence on the photocatalytic performance. A sonochemical approach is widely used as a routine protocol for GO preparation prior to assembly in hybrid materials for photocatalytic hydrogen production. It was reported previously that ultrasonic treatment influences the adsorption properties of GO^{26,27}.

In this work, we investigated the effects of ultrasound sonication on graphite oxide aqueous suspensions by monitoring its structural and optical properties as a function of exposure time to the ultrasonic treatment. Martinez et al.²⁸ studied the effects of ultrasounds, found that the number of layers in the GO sheets can decrease from more than 30 layers to less than 5 layers after 20 min of the ultrasound treatment. Here the variation in sonication time (1–80 min) of GO dispersion leads to obtain the suspensions, denoted as GO-s1–GO-s13, where GO-s1 was sonicated for just 1 min and GO-s13 was sonicated for 80 min. The resultant ultrasound-selected GO dispersions were characterized by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) (Fig. 1). What's more, the excessive sonication of the GO dispersion can also lead to the fragmentation of GO flakes or partial reduction^{26,27,29}. Thus, size-selection of the GO flakes was determined independently by cascade centrifugation (vide infra).

To characterize the morphology of graphene oxide flakes, we used two techniques of imaging: atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The AFM is suitable for measuring the number of layers of the flakes but during one scan only a small area of the sample is embraced. If the sample is no homogeneous, drawing conclusions based on limited number of images can be inaccurate. Thus, we used additionally SEM measurements which enabled us to observe the whole area in a reasonable time. The combination of AFM and SEM analysis provided more overall insight into the influence of the GO sonication process onto its delamination and fragmentation. Figure 1 presents the most representative images of the GO flakes from suspensions prepared with increasing time of sonication. Based on combination of the SEM and AFM results we can distinguish several structures of graphene oxide by their size and the number of layers. The first one, stacks composed of large flakes are in shiny, light gray colour (SEM) and their number of layers can reach hundreds (AFM). The large, very dark gray flakes are multilayer sheets but built of just a few layers. The smallest, light gray flakes are monolayers of graphene oxide which favour to conglomerate together during drying up drop of the sample. Based on the analysis of both AFM and SEM results we can state that the GO-s1 suspension consisted of stacks and multilayer GO flakes. Next, the GO-s5 is a mixture of smaller stacks, multilayers and monolayers, while the GO-s7 consist mostly of small multilayers and monolayer flakes. Finally, GO-s8 suspension consists mainly of monolayers. Based on these results we can conclude that initial sonication of graphene oxide breaks down the stacks which lead to the mixture of multilayers with a wide variety of flakes height down to the monolayers. Further sonication causes gradual destruction of monolayers by reducing their area (Fig. 1, GO-s13). As GO is highly sensitive for the reduction even at relatively low temperatures of 130–150°C^{30,31} we verify the apparent height of monolayered GO flakes by the AFM. As the apparent height of monolayered GO flakes remains 1.0 nm after each sonication stage this indicates that the reduction process does not occur upon sonication since for reduced graphene sheet the height of monolayered flake is expected to be reduced by $0.2 \div 0.8 \text{ nm}$ ^{32,33}.

While AFM is a reliable technique for the evaluation of number of layers of nanosheet, such a method is time-consuming and expensive, making it unsuitable for routine batch monitoring. Quantification of the number of layers of graphene oxide nanosheet via optical spectroscopy could facilitate preparation of GO dispersion with high monolayer content. Therefore, we combined AFM with optical spectroscopy in order to establish the link between the GO morphology properties and its extinction coefficients. Optical absorption spectroscopy of graphene flakes suspension produced by high-yield liquid phase exfoliation was extensively employed by Coleman's group^{4,34–36}. It is known that the lateral size distribution, the mean number of layers per flake and the functional groups on graphene and graphene derivatives are all important factors influencing the extinction coefficient^{26,37,38}. As shown in Fig. 2a, extinction spectra of liquid-exfoliated GO, displayed the characteristic peak at 230 nm that is due to the C=C bond in an aromatic ring and the broad shoulder peak at 300 nm that can be assigned to C=O. There were no observed 230 nm peak shifts for all sonicated samples, that would indicate the partial reduction of the GO and restoration of the electronic configuration (Fig. 2b)³⁷. In our previous study mild reduction of GO by ascorbic acid was accompanied by the significant red-shift of the peak from 230 to 259 nm³⁹. Contrary to peak position that remained unchanged, the intensity of the peak at 230 nm of GO samples increased remarkably with the increase of sonication time due to efficient exfoliation of GO sheets, as observed in AFM measurements, which created more particles in the suspension and absorb more light from the excitation. In addition, the intensity of the extinction spectra of GO dispersion decreased slightly with the increase of sonication time in the region 400–800 nm which might be attributed to the decrease of the light scattering by GO samples that are exfoliated more efficiently.

It was reasonable to assume that optical absorption < 400 nm overwhelms light scattering for our flakes in such a low-concentration (0.04 mg mL^{-1}). Thus the measured extinction is equal to the GO absorbance. The measured extinction can be converted to an absorbance coefficient, ϵ , using the Beer-Lambert law, $Exc = \epsilon c l$, where c is the GO concentration and l is the cell length (1 cm). It was clear from Fig. 2a that the absorption coefficient of GO sample depends strongly on the sonication treatment of GO. The absorption coefficient of GO dispersion

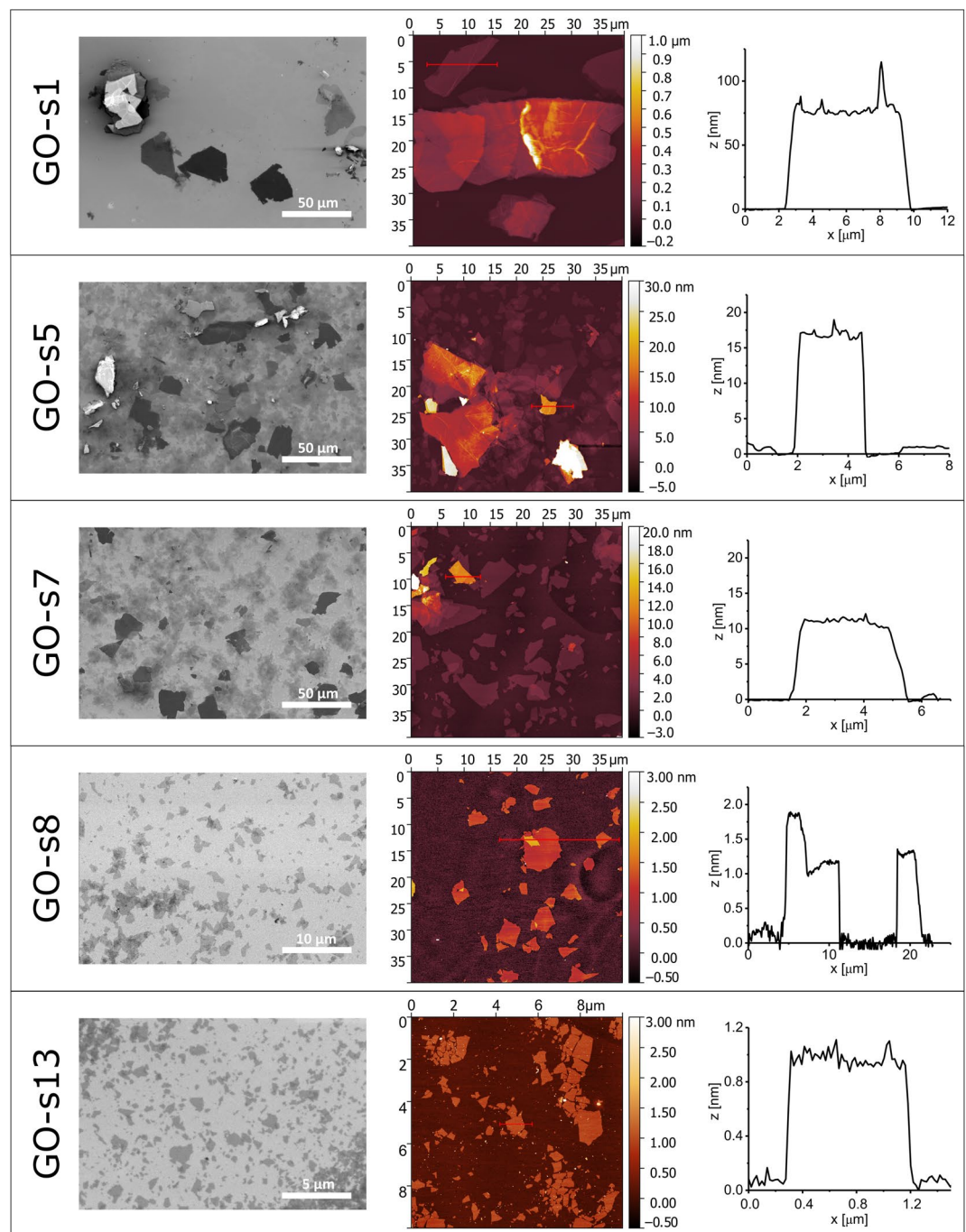


Figure 1. SEM images (left) and AFM images (middle) with corresponding height profiles (right) of graphene oxide flakes suspensions denoted as: GO-s1, GO-s5, GO-s7, GO-s8, GO-s13.

(0.04 mg mL⁻¹) at 230 nm varied from 700 L g⁻¹ m⁻¹ for GO-s1 suspension that was sonicated for just 1 min to 4830 L g⁻¹ m⁻¹ after 20 min of sonication (GO-s8) (inset in Fig. 2a). During sonication, the GO aggregates were gradually destroyed up to the point where mainly monolayered flakes were present in suspension as determined by AFM measurements (Fig. 1, GO-s8). Based on AFM analyses (Fig. 1, GO-s8) it was determined that the GO sample that exhibited maximum absorption coefficient at 230 nm (GO-s8) existed mainly as monolayers but the presence of 2, 3 or even more layers in the sample cannot be discarded. Interestingly prolong bath sonication (additional 60 min) of the GO-s8 did not result in any further measurable changes in the optical spectra (GO-s13) (Fig. 2a, dashed line). It indicated that variation in the GO number of layers has a much more profound impact on the optical properties of GO than the GO flakes size since it was shown by SEM measurements that GO-s13 has decreased the size of GO flakes in comparison to GO-s8 sample (see Fig. 1). It is in agreement with previous reports on the decrease of GO flakes size upon long sonication^{26,27,29}.

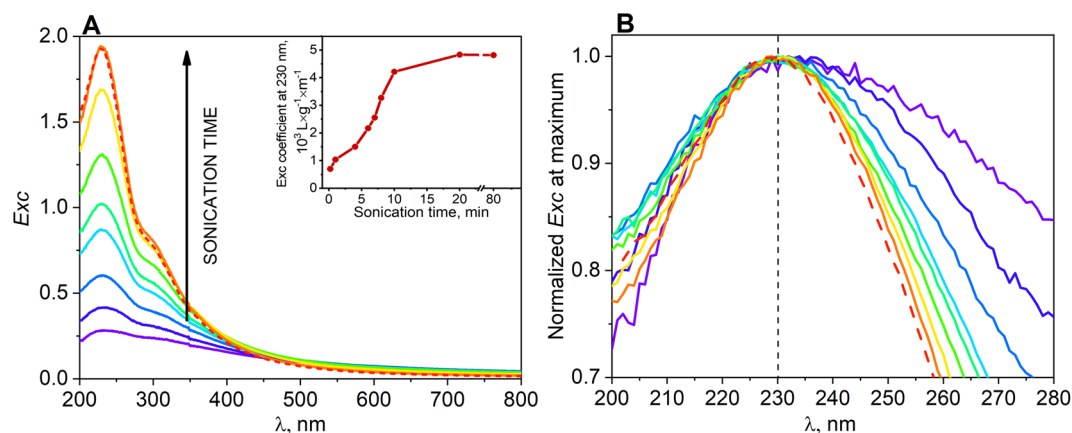


Figure 2. (a) Optical spectroscopic characterization of GO dispersions (0.04 mg mL^{-1}) as a function of sonication time (1–80 min). Inset: extinction coefficient of GO dispersion at 230 nm as a function of sonication time (b) normalized at 230 nm optical absorption of GO dispersions (GO-s1 to GO-s13) for various sonication time.

As demonstrated by combined optical spectroscopy and AFM/SEM measurements, the intensity of the π - π^* peak at 230 nm seems to be very sensitive to the nanosheet number of layers. Therefore we could correlate the number of layers in GO flakes with absorption coefficient at 230 nm. The number of layers in GO flakes evolve during the progressive sonication from the thick aggregates with hundreds of nanometers in thick down to fully monolayer. Concurrently, the absorption coefficient ϵ increases during the sonication increases. This implies the proportional correlation between the dispersion excitation coefficient and the amount of GO layers. Thus, the sonication induces the evolution of ϵ from $\epsilon_{230\text{nm}} = 700 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ for heavier stacks composed of thick flakes (GO-s1), through $\epsilon_{230\text{nm}} = 2553 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ for a mixture of monolayered and few-layered flakes (GO-s5) up to $\epsilon_{230\text{nm}} = 4830 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ for fully monolayered GO dispersion (GO-s8). From UV-vis spectroscopic studies, it can be inferred that the peak at 230 nm of GO is attributed to the π - π^* plasmon peak. It is reported that the change of UV-vis absorption intensity at 230 nm with the number of GO layers is caused by a conjugative effect related to chromophore aggregation that influences this π - π^* plasmon peak⁴⁰.

Size selection of GO nanosheets. Another morphology parameter of GO that may influence on photocatalytic activity is sheet size. The randomness of chemical cutting and various accessibilities of carbon on the lateral plane towards oxidants using this method yielded GO sheets with different characteristics. Therefore, to test the impact of the flakes size of GO on photocatalytic activity we have performed the cascade centrifugation in order to get size-selected GO dispersions. It was reported that for controlled centrifugation of graphene dispersions, the average lateral flake size decreases as the centrifugation rate (rpm) is increased^{34–36}. Graphene oxide area sorting by means of density gradient centrifugation has been achieved using nano-GO sheets functionalized with polyethyleneglycol with the intention to obtain ultrasmall flakes for cellular imaging and drug delivery^{4,34,41}.

According to the Abalonyx product specification, the average lateral size of GO is about $1 \mu\text{m}$ with a rather wide size distribution. We start with a dispersion of liquid-exfoliated nanosheets, obtained by sonication (20 min) of GO powder in an aqueous solution. Sonication time has been chosen so that number of monolayers in GO dispersion was maximized. This “stock” dispersion contained nanosheets with a broad distribution of sizes. The stock was then centrifuged at a speed (4 krpm) and the sediment collected. This sediment contained the largest nanosheets and we refer to this sample as GO-4 krpm. The supernatant produced during the 4 krpm centrifugation contained all but the largest nanosheets. It can be centrifuged at a higher rate (here 8 krpm) to give a sediment with smaller nanosheets, which we label GO-8 krpm. The associated supernatant was centrifuged again at higher rate 12 krpm. The sediment was labeled GO-12 krpm and the resulting supernatant was referred GO-residual. After each step, the sediment contained smaller and smaller nanosheets, resulting in effective size selection. Size-selected dispersions were prepared by re-dispersing the collected sediments in water after subsequently increasing centrifugation speeds.

The whole process is illustrated in Fig. 3a. The content of GO in each fraction was determined by optical spectroscopy and cross-checked by drying and weighing the solid (Fig. 3b). Based on the Fig. 3b it is clear that the “stock” dispersion of GO contains as much as 46% of the GO-residual fraction. Importantly, the cascade centrifugation can be designed according to the desired outcome. Here, we wanted to produce a range of dispersions with varying nanosheet sizes in order to verify our hypothesis that the GO sheet size matters for photocatalytic hydrogen production.

We have characterized the nanosheets collected in each fraction (precipitate after 4 krpm centrifugation, precipitate after 8 krpm centrifugation and supernatant after 12 krpm centrifugation (GO-residual) microscopically using atomic force microscopy (AFM) with typical images displayed in Figs. 4 a–d. In Fig. 4a, b and d the typical AFM topography of the above-mentioned fractions were shown. The GO-4 krpm fraction consisted mainly of aggregated GO flakes, while GO-8 krpm and GO-residual fractions contained mainly monolayered flakes. The “stock” GO dispersion contained only 3% of the GO-4 krpm fraction which confirm that 20 min of sonication

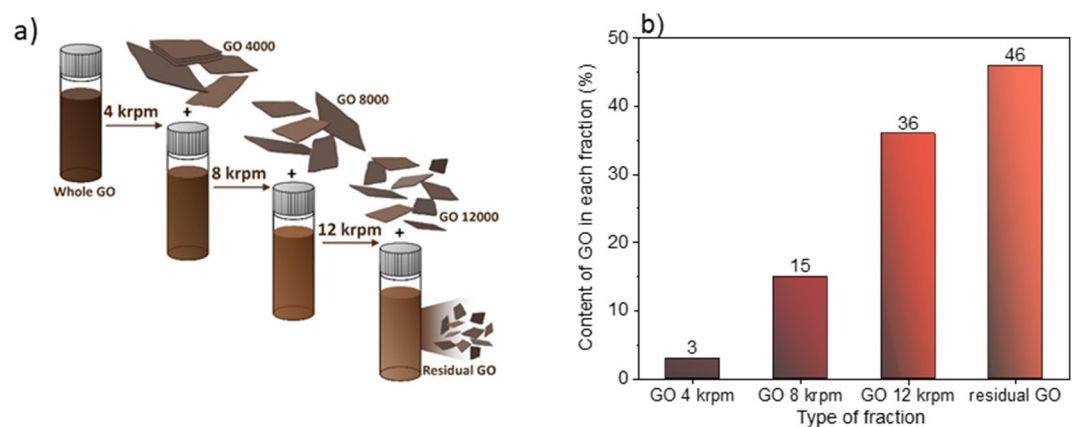


Figure 3. (a) Schematic description of the basic of centrifugation cascade employed in this study. (b) Percentage content of GO in each fraction in “stock” GO dispersion.

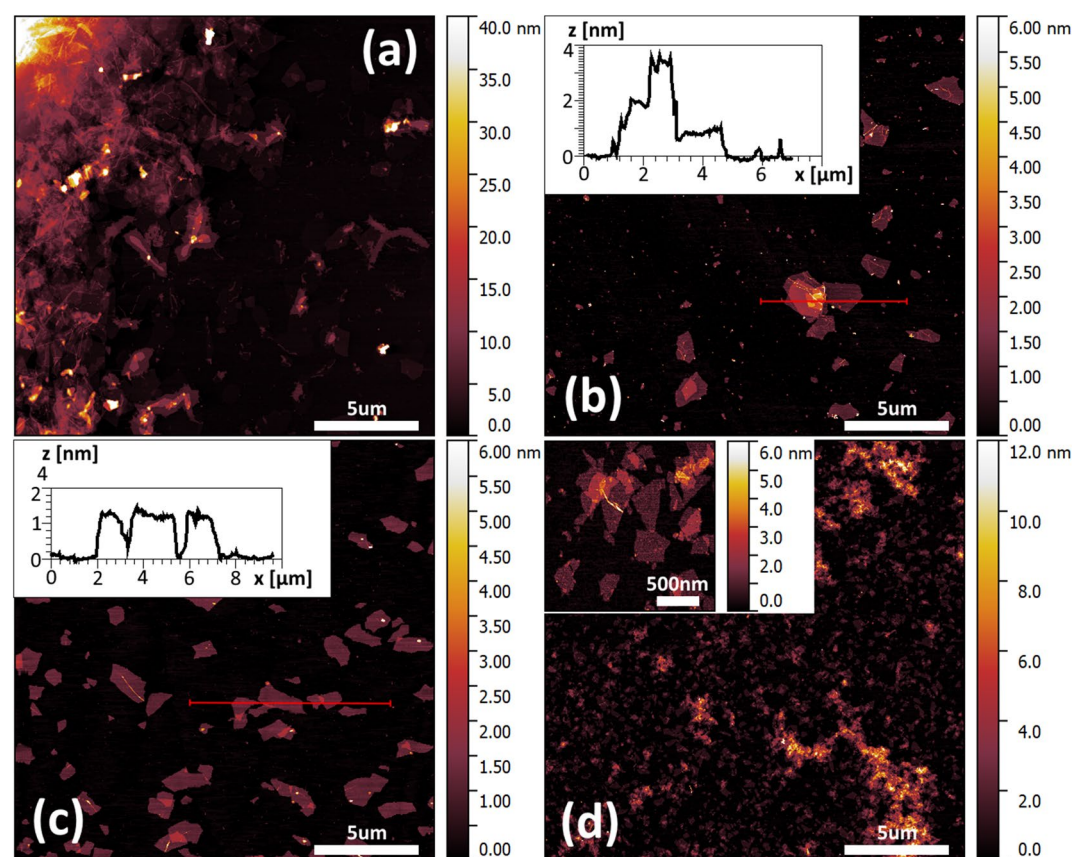


Figure 4. Atomic force microscopy images of graphene oxide precipitate after 4 krpm centrifugation with the presence of aggregates (a), the same after mild sonication (b), precipitate after 8 krpm centrifugation (c) and supernatant after 12 krpm centrifugation (d). Insets of (b) and (c) show the cross-section through the marked region of graphene oxide flakes, inset of (d) show higher magnification of GO flakes.

was sufficient to obtain dispersions with high content of GO monolayers. To allow for the flakes size analysis of GO-4 krpm fraction, the mild sonication process was conducted. Resulting dispersion consists mainly of the single GO flakes, as it was shown in Fig. 4b. The apparent height of each GO flake at mica was approximately 1.0 nm as it was shown at cross-sections in insets of Fig. 4b and c, which correspond to monolayered flakes⁴².

To identify the GO size-selection of the cascade centrifugation process we performed extended statistical analysis of AFM images based on hundreds of GO flakes from each of fraction. The resulting histogram is shown in Fig. 5. The percentage intensities in size distributions were calculated to reflect the share of GO flake size in

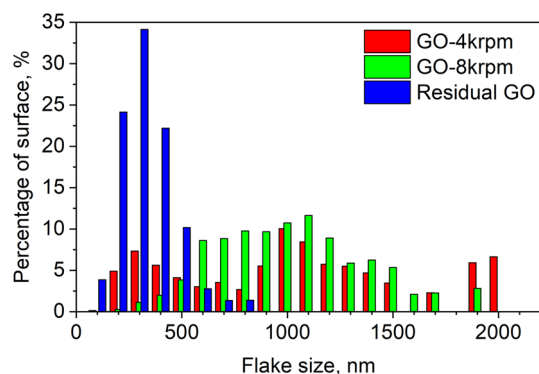


Figure 5. Histogram of three fractions of graphene oxide flakes from Fig. 4b, c and d.

the total area of the material. These histograms show as predicted the reduction in nanosheet size as the centrifugation rates are increased. The GO-4 krpm fraction, containing mainly the aggregated GO, exhibits the wide range of flakes size up to 2000 nm in diameter with two weakly noticeable maxima near 300 nm and 1000 nm in diameter. The fraction of GO-8 krpm is dominated by the flakes in the size of 1000 nm with a slightly broader size distribution, while the GO-residual fraction consists mostly of flakes in diameter of 300 nm with a very narrow size distribution.

Photocatalytic hydrogen production. To determine whether the morphology (size and number of layers) of the GO dispersion affects photocatalytic hydrogen production, a simple non-noble metal based system was constructed. The photocatalytic hydrogen evolution was studied under visible irradiation by using triethanolamine (TEOA) as a sacrificial donor and eosin Y (EY) as a photosensitizer. CoSO_4 salt was added to serve as a precatalyst in the reaction system, and GO was added to act as an electron mediator. This system was chosen to explore the influence of the GO morphology on photocatalytic efficiency as it was found previously that the addition of GO to these components increases the efficiency of the hydrogen production^{25,43}. Wang et al. have demonstrated based on TEM, ICP-MS, and XPS measurements that Co^{2+} ions after irradiation in the presence of GO transform into Co metal nanoparticles surrounded by Co^{2+} species⁴³. In addition our previous mechanistic studies have shown the existence of a stable charge-separation state after the addition of GO to the system of EY and triethanolamine what explains the role of graphene in the improvement of photocatalytic efficiency in the Eosin Y-based systems²⁵. In the absence of GO, the H_2 production from EY and CoSO_4 system was $0.84 \mu\text{mol}$ after 1 h of irradiation. No significant amounts of hydrogen were detected in the absence of either irradiation or the photosensitizer EY suggesting that the visible light activity comes from the EY sensitization. Also no measurable amount of hydrogen was detected for the GO alone. Initially “stock” dispersion of GO-s8 (GO powder after 20 min of bath sonication) was used in order to establish the optimum GO concentration for the H_2 production. The results of these experiments are shown in Fig. 6. With the addition of GO, even at low concentrations, the amount of hydrogen evolution showed an increase and reached a maximum of $4.88 \mu\text{mol}$ at GO concentration as low as $1.06 \mu\text{g mL}^{-1}$, which is 5.8 times larger than that of the system without GO (Fig. 6). Further increase in the concentration of GO did not result in an increase in the amount of hydrogen generated. This can be explained by the light shielding effect of graphene.

We have performed systematic exploration of the effect of the sonication time of GO on the photocatalytic hydrogen production efficiency since the sonication process is a standard step in preparation GO solutions prior to assemblies of GO in the photocatalytic systems. In all photocatalytic tests that were performed to establish the effect of GO flakes size and number of layers on hydrogen production concentration of all components were kept constant, including GO what ensured identical conditions in all experiments. GO samples treated for various sonication times were firstly prepared and characterized (by UV-vis spectroscopy and AFM) and subsequently tested in photocatalytic hydrogen production systems. As it was shown by AFM the number of layers in GO flakes of the GO sample is correlated with the absorbance at 230 nm. The increase of absorption coefficient at 230 nm ($\epsilon_{230\text{nm}}$) is related to the increase of the content of monolayered flakes. The photocatalytic hydrogen generation was explored for eight samples of GO suspensions (GO-s1–GO-s8) with gradually increase of $\epsilon_{230\text{nm}}$ (from $700 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ to $4830 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$) and additionally for five samples of GO (G-s9–GO-s13) with extended sonication process (total sonication time from 30–80 min) of GO suspension with $\epsilon_{230\text{nm}} = 4830 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (Fig. 2). In addition, photocatalytic H_2 production was evaluated for GO sample referred as the sonication-free GO solution which was prepared through simple dilution of the GO powder using magnetic stirrer. Interestingly for this GO sample no increase in the hydrogen production was detected in comparison to the analogue system without GO. As presented in Fig. 7, the increase of the hydrogen production with the increase of the $\epsilon_{230\text{nm}}$ of the GO sample added to the system is obvious. The hydrogen production efficiency reached the maximum for the GO-s8 sample with $\epsilon_{230\text{nm}} = 4830 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$. According to the AFM measurements, this sample GO exists mainly as the monolayers. Based on the obtained results it is clear that efficient exfoliation of the GO dispersion is crucial for obtaining significant enhancement of the hydrogen production in the presence of GO. The H_2 production efficiency varies by a factor of 3.7 between GO-s1 ($\epsilon_{230\text{nm}} = 700 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$) and GO-s8 ($\epsilon_{230\text{nm}} = 4830 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$) samples. However, more interestingly, the hydrogen production for systems with the addition GO samples that underwent prolong

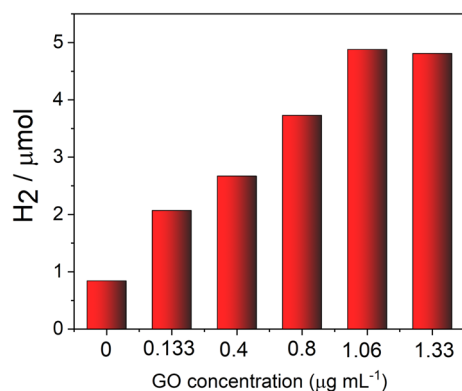


Figure 6. The amount of H₂ evolved under visible light ($\lambda > 400$ nm) irradiation on EY-GO-Co²⁺ system as a function of GO concentration. Reaction conditions: EY (1 mM), TEOA (0.2 M), CoSO₄ (2×10^{-4} M), pH = 10.8.

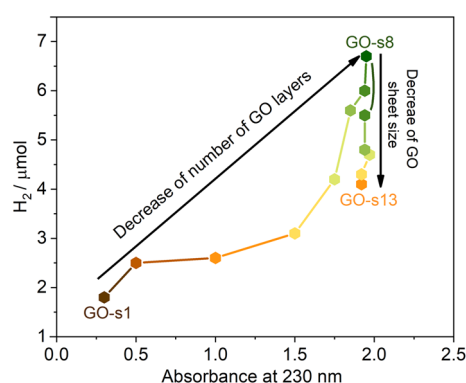


Figure 7. Amount of H₂ evolved under visible light irradiation on EY-GO-Co²⁺ system with various GO suspensions with increased time of sonication. Reaction conditions: EY (1 mM), GO (1.06 μg mL⁻¹), TEOA (0.2 M), CoSO₄ (2×10^{-4} M), pH = 10.8.

ultrasound treatment decreased. The efficiency of photocatalytic reaction decreased by 18% for the GO-s9 suspension sonicated additional 10 min and by almost 40% for GO-s13 that were sonicated for 60 min longer than time sufficient to achieve maximum absorption coefficient $\epsilon_{230\text{nm}} = 4830 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (Fig. 7). An important observation is that too long ultrasound treatment have negative impact on the GO enhancement of hydrogen production. It is known that the use of sonication treatment exfoliates the multilayer GO flakes into individual GO sheets⁴⁴. However, long-time sonication causes also extensive GO sheets fragmentation and defects (see Fig. 1, GO-s13)^{45,46}. The amorphization can take place, however, we do not identify the nanometric scale carbon remnants, as well as the holes in GO structure. Thus, if they are present, they are supposed to have lateral sizes range of single nanometer or lower and thus below the microscopy (SEM and AFM) resolution. Therefore, we conclude that the decrease of the hydrogen production efficiency for the GO samples that underwent long sonication treatment is related to the decrease of the GO flakes size. To avoid negative impact of such fragmentation of GO flakes on the photocatalytic activity it is important to optimize the sonication treatment. Due to various bath sonicators used in the laboratories with different frequency, power or volume there is no unique sonication time that would ensure optimum GO properties for the photocatalytic activity. Thus, the correlation between the UV-Vis absorbance at 230 nm and the amount of H₂ is the key, not the specific sonication parameters. Our work has shown that simple measurement of the optical spectra of the GO dispersion is reliable method for the optimization of the monolayer content. In short, the most important practical outcome of our results is that the optimum sonication time of the GO suspension used in photocatalytic H₂ production systems should match exactly the time (but no longer) required to achieve the highest absorbance of the GO dispersion at 230 nm.

The investigation of the role of the sonication treatment of the GO suspension on the hydrogen production showed that photocatalytic efficiency is affected not only by the number of layers in GO flakes of the GO sample but as well as by the size of the flakes. To explore this effect in a quantitative manner the size-selected GO dispersion obtained via cascade centrifugation procedure were tested in the photocatalytic hydrogen production systems. The cascade centrifugation was performed four times and collected fractions were used independently for photocatalytic reaction with EY-GO-Co²⁺ system. The results are summarized in Fig. 8.

The highest efficiency of hydrogen generation was observed for GO-8 krpm which was higher by 22% in comparison to the analogue experiment with the “stock” GO. The small decrease of hydrogen production for GO-4

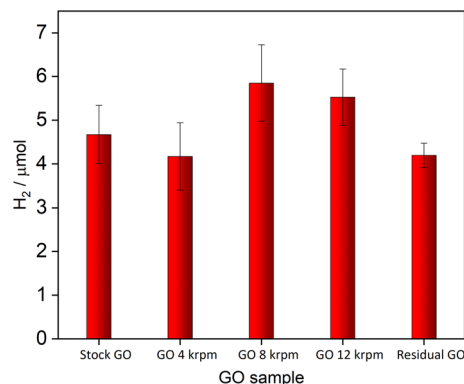


Figure 8. Amount of H₂ evolved after 1 h of visible light irradiation on EY-GO-Co²⁺ system with various size-selected GO dispersions. Reaction conditions: EY (1 mM), GO (1.06 μg mL⁻¹) TEOA (0.2 M), CoSO₄ (2 × 10⁻⁴ M), pH = 10.8. The results are the average value and expanded uncertainty of four photocatalytic reactions, each conducted using independently prepared GO dispersion.

krpm might be attributed to the presence of graphene oxide aggregates as observed in AFM measurements. For the residual GO the decrease of the hydrogen production by 30% was observed in comparison to GO-8 krpm sample. The residual GO consists mostly of monolayers but with significantly smaller flakes size than fraction GO-8krpm (Fig. 5). The EY-GO-Co²⁺ system produces the highest amount of H₂ when graphene oxide occurs as monolayers and efficiency becomes lower with decrease of GO sheets size. It is important to choose appropriate conditions of sonication process to obtain GO in optimal form as monolayered flakes with the biggest, possible area. The influence of the GO number layers on the hydrogen production can be related to the change of surface area which subsequently may affect the interaction with precatalyst Co²⁺. The interaction of GO and EY was found previously to be weak and therefore we do not expect to be dependent on GO morphology²⁵. Therefore, presumably, the change in the size and dispersion of Co nanoparticles on the GO surface is responsible for the observed changes of hydrogen production upon variation of GO morphology. Detailed analysis of the dependence of Co nanoparticles size and dispersion on GO morphology will be the subject of separate paper in the future.

Conclusions

This work provides an important guide for researchers interested in exploiting the application of graphene-based materials in photocatalytic water splitting. We report a systematic and comprehensive study of the influence of the morphology of graphene oxide flakes on their photocatalytic activity toward hydrogen production. This information is absolutely crucial given the interest in using graphene-based materials in photocatalytic water splitting.

Therefore our systematic exploration of the effect of the GO size and the number of layers provide a guide for optimizing the photocatalytic hydrogen production efficiency with graphene-based materials. Our results clearly demonstrate that both size and the number of layers of GO flakes do matter for the photocatalytic hydrogen production, but the latter one has more profound impact on the hydrogen production efficiency. Our results demonstrate that sonication of graphene oxide is an important contributor to the variation in efficiency of hydrogen production with GO-based composites. With this concept in mind, it is therefore worthwhile for researchers to control and optimize the sonication time of GO prior to preparation of GO-based materials. Our observed effect of the morphology of GO dispersions on photocatalytic efficiency could be employed for other 2D-material based composites with various potential application.

Received: 1 June 2021; Accepted: 26 July 2021

Published online: 05 August 2021

References

- Xiang, Q. & Yu, J. Graphene-based photocatalysts for hydrogen generation. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 753–759. <https://doi.org/10.1021/jz302048d> (2013).
- Albero, J., Mateo, D. & García, H. Graphene-based materials as efficient photocatalysts for water splitting. *Molecules* **24**, 906. <https://doi.org/10.3390/molecules24050906> (2019).
- Yeh, T.-F., Cihlář, J., Chang, C.-Y., Cheng, C. & Teng, H. Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting. *Mater. Today* **16**, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.03.006> (2013).
- Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S. & Coleman, J. N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano* **4**, 3155–3162. <https://doi.org/10.1021/nn1005304> (2010).
- Min, S. & Lu, G. Sites for high efficient photocatalytic hydrogen evolution on a limited-layered MoS₂ cocatalyst confined on graphene sheets-the role of graphene. *J. Phys. Chem. C* **116**, 25415–25424. <https://doi.org/10.1021/jp3093786> (2012).
- Min, S. & Lu, G. Dye-cosensitized graphene/Pt photocatalyst for high efficient visible light hydrogen evolution. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 10564–10574. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.072> (2012).
- Mou, Z. *et al.* Eosin Y functionalized graphene for photocatalytic hydrogen production from water. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 8885–8893. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.003> (2011).

8. Liu, X. *et al.* Graphene decorated MoS₂ for eosin Y-sensitized hydrogen evolution from water under visible light. *RSC Adv.* **7**, 46738–46744. <https://doi.org/10.1039/C7RA09009A> (2017).
9. Kong, C., Min, S. & Lu, G. Dye-sensitized NiS_x catalyst decorated on graphene for highly efficient reduction of water to hydrogen under visible light irradiation. *ACS Catal.* **4**, 2763–2769. <https://doi.org/10.1021/cs5006844> (2014).
10. Kong, C., Min, S. & Lu, G. Robust Pt–Sn alloy decorated graphene nanohybrid cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution. *Chem. Commun.* **50**, 9281–9283. <https://doi.org/10.1039/C4CC03711A> (2014).
11. Kong, C., Min, S. & Lu, G. A novel amorphous CoSn₂O₄ decorated graphene nanohybrid photocatalyst for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chem. Commun.* **50**, 5037–5039. <https://doi.org/10.1039/C4CC00547C> (2014).
12. Zhu, M. *et al.* Surfactant assistance in improvement of photocatalytic hydrogen production with the porphyrin noncovalently functionalized graphene nanocomposite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1732–1740. <https://doi.org/10.1021/am302912v> (2013).
13. Min, S. & Lu, G. Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction. *J. Phys. Chem. C* **115**, 13938–13945. <https://doi.org/10.1021/jp203750z> (2011).
14. Yuan, Y.-J. *et al.* Construction of a noble-metal-free photocatalytic H₂ evolution system using MoS₂/reduced graphene oxide catalyst and zinc porphyrin photosensitizer. *J. Phys. Chem. C* **121**, 24452–24462. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08290> (2017).
15. Green, A. A. & Hersam, M. C. Emerging methods for producing monodisperse graphene dispersions. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 544–549. <https://doi.org/10.1021/jz900235f> (2010).
16. Celaya, C. A. *et al.* Exploring the potential of graphene oxide as a functional material to produce hydrocarbons via photocatalysis: Theory meets experiment. *Fuel* **271**, 117616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117616> (2020).
17. Kim, J., Kim, S. W., Yun, H. & Kim, B. J. Impact of size control of graphene oxide nanosheets for enhancing electrical and mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *RSC Adv.* **7**, 30221–30228. <https://doi.org/10.1039/C7RA04015F> (2017).
18. Sriram, P., Nutenki, R., Mandapati, V. R., Karuppiah, M. & Kattimuttathu, S. I. Effect of graphene oxide size and structure on synthesis and optoelectronic properties of hybrid graphene oxide–poly(3-hexylthiophene) nanocomposites. *Polym. Compos.* **38**, 852–862. <https://doi.org/10.1002/pc.23646> (2017).
19. Wang, M., Huang, Y., Wang, Y. & Dai, L. The effect of tunable graphene oxide sheet size on the structures and catalytic properties of three-dimensional reduced graphene oxide sponge. *RSC Adv.* **6**, 112086–112091. <https://doi.org/10.1039/C6RA24253G> (2016).
20. Jaramillo, T. F. *et al.* Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from mos₂ nanocatalysts. *Science* **317**, 100–102. <https://doi.org/10.1126/science.1141483> (2007).
21. May, P., Khan, U., O'Neill, A. & Coleman, J. N. Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene. *J. Mat. Chem.* **22**, 1278–1282. <https://doi.org/10.1039/C1JM15467B> (2012).
22. Sun, H. *et al.* How much does size really matter? Exploring the limits of graphene as Li ion battery anode material. *Solid State Commun.* **251**, 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.12.016> (2017).
23. Kavan, L., Yum, J. H. & Grätzel, M. Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets. *ACS Nano* **5**, 165–172. <https://doi.org/10.1021/nn102353h> (2011).
24. Lyons, P. E. *et al.* The relationship between network morphology and conductivity in nanotube films. *J. Appl. Phys.* **104**, 044302. <https://doi.org/10.1063/1.2968437> (2008).
25. Lewandowska-Andrałojć, A., Larowska, D., Gacka, E., Pedzinski, T. & Marciniak, B. How Eosin Y/graphene oxide-based materials can improve efficiency of light-driven hydrogen generation: Mechanistic aspects. *J. Phys. Chem. C* **124**, 2747–2755. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09573> (2020).
26. Le, G. T. *et al.* Insight into the ultrasonication of graphene oxide with strong changes in its properties and performance for adsorption applications. *Chem. Eng. J.* **373**, 1212–1222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.108> (2019).
27. Nam, S.-W. *et al.* Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere* **136**, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.061> (2015).
28. Pérez-Martínez, P., Galvan-Miyoshi, J. M. & Ortiz-López, J. Ultrasonic cavitation effects on the structure of graphene oxide in aqueous suspension. *J. Mat. Sci.* **51**, 10782–10792. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0290-0> (2016).
29. Soltani, T. & Kyu Lee, B. A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite. *J. Colloid Interface Sci.* **486**, 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.075> (2017).
30. Jung, I. *et al.* Reduction kinetics of graphene oxide determined by electrical transport measurements and temperature programmed desorption. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18480–18486. <https://doi.org/10.1021/jp904396j> (2009).
31. Strzelczyk, R. *et al.* Role of substrate on interaction of water molecules with graphene oxide and reduced graphene oxide. *Carbon* **122**, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.035> (2017).
32. Wei, Z. *et al.* Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics. *Science* **328**, 1373–1376. <https://doi.org/10.1126/science.1188119> (2010).
33. Kwon, S. *et al.* The effect of thickness and chemical reduction of graphene oxide on nanoscale friction. *J. Phys. Chem. B* **122**, 543–547. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04609> (2018).
34. Lotya, M. *et al.* Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3611–3620. <https://doi.org/10.1021/ja807449u> (2009).
35. Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S. & Coleman, J. N. High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small* **6**, 864–871. <https://doi.org/10.1002/sml.200902066> (2010).
36. Khan, U. *et al.* Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon* **50**, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.001> (2012).
37. Acik, M. *et al.* The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19761–19781. <https://doi.org/10.1021/jp2052618> (2011).
38. Backes, C. *et al.* Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **8**, 4311–4323. <https://doi.org/10.1039/C5NR08047A> (2016).
39. Lewandowska-Andrałojć, A., Malolepszy, A., Stritt, A. & Grohmann, A. Modification of eosin y and cobalt molecular catalyst system with reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Cat. Sci. Technol.* **10**, 4693–4702. <https://doi.org/10.1039/D0CY00937G> (2020).
40. Lai, Q., Zhu, S., Luo, X., Zou, M. & Huang, S. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Adv.* **2**, 032146. <https://doi.org/10.1063/1.4747817> (2012).
41. Sun, X. *et al.* Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Res.* **1**, 203–212. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8021-8> (2008).
42. Becerril, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* **2**, 463–470. <https://doi.org/10.1021/nn700375n> (2008).
43. Wang, J. *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by combining water soluble graphene with cobalt salts. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1167–1174. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.128> (2014).
44. Pan, S. & Aksay, I. A. Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS Nano* **5**, 4073–4083. <https://doi.org/10.1021/nn200666r> (2011).
45. Ye, S. & Feng, J. The effect of sonication treatment of graphene oxide on the mechanical properties of the assembled films. *RSC Adv.* **6**, 39681–39687. <https://doi.org/10.1039/C6RA03996K> (2016).
46. Coleman, B. R., Knight, T., Gies, V., Jakubek, Z. J. & Zou, S. Manipulation and quantification of graphene oxide flake size: Photoluminescence and cytotoxicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 28911–28921. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08585> (2017).

Acknowledgements

This research was financially supported by the National Science Centre (Project No. 2015/19/D/ST5/00682).

Author contributions

E.G. worked on the topic as her Ph.D. Thesis and conceived, conducted and analysed the experiments and prepared the initial draft of the manuscript. L.M. performed AFM analysis and reviewed the manuscript. A.L.A. conceived the experiments, analyzed the results and reviewed the manuscript. B.M. reviewed the manuscript.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to A.L.-A.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2021