Warszawa, dn. 30 maja 2022 r.

Streszczenie

Autor: mgr inż. Anna Maria Cieślak

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Tytuł: Koloidalne nanokryształy tlenku cynku: metaloorganiczna ścieżka syntezy, funkcjonalizacja, charakteryzacja i zastosowanie

Koloidalne nanokryształy (NCs) półprzewodnikowe składające się z nietoksycznych, szeroko rozpowszechnionych w skorupie ziemskiej pierwiastków mają duże znaczenie dla rozwijających się technologii fotokatalitycznych, fotowoltaicznych oraz biomedycznych. Pośród materiałów półprzewodnikowych nanokryształy tlenku cynku (ZnO NCs) są przedmiotem szczególnego zainteresowania z uwagi na niezwykle atrakcyjne właściwości fizykochemiczne oraz elektronowe. Jednak przygotowanie wysokiej jakości nanostruktur ZnO, zwłaszcza nanokryształów o rozmiarach w reżimie kwantowym (średnica < 10 nm), o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych, pozostaje wyzwaniem. Inną obecnie podejmowaną kwestią jest opracowanie dogodnych metod umożliwiających analizę i kontrolowanie składu powierzchni koloidalnych ZnO NCs. Struktura i skład organiczno-nieorganicznych powierzchni w decydującym stopniu wpływają na kluczowe właściwości nanostruktur półprzewodnikowych, takie jak rozpuszczalność i stabilność w środowisku wodnym, aktywność katalityczna czy wydajność fotoluminescencji. Jednak mimo coraz szerszej wiedzy dotyczącej silnego wpływu zarówno procedur syntetycznych, jak i budowy otoczki organicznej na właściwości fizykochemiczne nanomateriałów, kompleksowe badania nad chemią koordynacyjną powierzchni ZnO NCs są nadal potrzebne. Niniejsza rozprawa podejmuje te wyzwania, wnosząc istotny wkład w (*i*) metody otrzymywania wysokiej jakości luminescencyjnych rozpuszczalnych w wodzie ZnO NCs, (*ii*) dogłębną charakterystykę i opracowanie strukturalnego modelu nieorganiczno-organicznych powierzchni NCs oraz (*iii*) ultraprecyzyjną postsyntetyczną inżynierię powierzchni NCs.

W ramach przeprowadzonych badań opracowano ścieżkę kontrolowanej hydrolizy związków dialkilocynkowych do układów alkilo(hydrokso)cynkowych, które w wyniku dalszych przekształceń w układach koloidalnych prowadzą do nanocząstkowych form ZnO. Dalsze postsyntetyczne modyfikacje powierzchni otrzymywanych nanokryształów, m.in. oligomerami glikolu etylenowego zapewniły doskonałą stabilność koloidalną powstałych ZnO NCs w środowisku wodnym. Ponadto nanokryształy te wykazują unikalne właściwości elektronowe takie jak ultradługie czasy życia fluorescencji (rzędu mikrosekund). Istotne znaczenie mają również przeprowadzone badania składu i struktury organicznych otoczek stabilizujących powierzchnię otrzymywanych NCs, jak również

dynamiki zachodzących na nich procesów. Co więcej, opracowana strategia racjonalnej funkcjonalizacji ZnO NCs umożliwia pozostawienie na ich powierzchni nienasyconych centrów koordynacyjnych, umożliwiając ich dalszą intencjonalną integrację z ligandami funkcjonalnymi (m.in. małymi cząsteczkami organicznymi, polimerami, supramolekularnymi blokami budulcowymi).

W dalszej części rozprawy opisano prace nad kontrolowaną funkcjonalizacją powierzchni ZnO NCs zarówno poprzez bezpośrednią wymianę ligandów, jak i z wykorzystaniem podejścia supramolekularnego. Przeprowadzone badania doprowadziły do bezprecedensowej integracji nanostruktur ZnO z chemią wybranych układów makrocyklicznych (kukurbiturili, [CB[*n*]s). Cel ten został zrealizowany dzięki opracowaniu rozpuszczalnych w wodzie ZnO NCs sfunkcjonalizowanych ligandami zawierającymi ugrupowanie metylowiologenowe, funkcjonujące jako dobry pierwszy gość dla CB[8]. Pionierskie połączenie tych dwóch komponentów pozwoliło na opracowanie nowatorskiej metody kontrolowanej światłem samoorganizacji dynamicznych struktur opartych na motywie CB[8] zachodzącej w obecności nanocząstek półprzewodników, tzw. SALSA, (ang. *Semiconductor-Assisted Light-modulation of Supramolecular Assemblies*). Opisywany proces został z powodzeniem wykorzystany do przeprowadzenia odwracalnej modyfikacji powierzchni ZnO NCs supramolekularnymi komponentami organicznymi, a wytworzone w jej wyniku materiały hybrydowe wykazywały wysoce pożądane właściwości w tym kontrolowane światłem uwalnianie cząsteczek.

Opracowana ścieżka funkcjonalizacji została również z powodzeniem wykorzystana do modyfikacji powierzchni ZnO NCs naturalnym barwnikiem (betaniną) oraz molekularnym katalizatorem modelującym centrum aktywne [FeFe]-hydrogenazy. Wytworzony hybrydowy katalizator oparty w całości na nietoksycznych materiałach (ZnO NCs, „ekstrakt z buraków" i „sztuczny enzym") został z powodzeniem wykorzystany w procesie fotokatalitycznego wytwarzania H_2. W końcowej części pracy opracowane koloidalne ZnO NCs stabilizowane oligomerami glikolu etylenowego zostały wykorzystane do wytworzenia warstw transportujących elektrony w perowskitowych ogniwach słonecznych (PSC). Doskonała powtarzalność, stabilność oraz wysokie sprawności konwersji energii uzyskane dla PSC wytworzonych na bazie ZnO są bardzo obiecujące w kontekście opracowywania efektywnych metod pozyskiwania energii słonecznej.

Podsumowując, wyniki rozprawy ukazują unikatowe wykorzystanie osiągnięć z zakresu fundamentalnej chemii metaloorganicznej w opracowywaniu nowych koloidalnych nanostruktur ZnO dla technologii wymagających wydajnych procesów separacji ładunków, takich jak fotokatalityczna produkcja wodoru oraz fotowoltaika. Przeprowadzone badania dostarczają pogłębionej wiedzy na temat struktury i składu organiczno-nieorganicznych powierzchni ZnO NCs w ciele stałym oraz układach koloidalnych. Ponadto zaprezentowane wyniki są obiecujące w kontekście dalszego rozwoju metod inżynierii molekularnej koloidalnych ZnO NCs, ze szczególnym uwzględnieniem projektowania dynamicznych materiałów zdolnych do samoorganizacji.