

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

Nanomateriały złożone są z bardzo małych cząstek o wielkości, z reguły nieprzekraczającej 100 nm. Takie nanocząstki często wykazują zmienione właściwości fizykochemiczne w porównaniu do ich makroskopowych odpowiedników. Nanostruktury charakteryzują się dużą wartością stosunku liczby atomów powierzchniowych i przypowierzchniowych do tych znajdujących się wewnątrz danej cząstki (duży stosunek powierzchni do objętości). Efekt ten wyraża się zmianą otoczenia koordynacyjnego powierzchniowych atomów/ionów w stosunku do tych znajdujących się wewnątrz nanocząstki. Z powodu licznych defektów punktowych (elektronowych i atomowych) oraz powierzchniowych (np. dyslokacji) istnieje znaczna ilość niewysyconych miejsc koordynacyjnych na powierzchni takich układów, co skutkuje zmianą właściwości spektroskopowych takiego nanomateriału. Efekt ten występuje na przykład w nanocząstkach nieorganicznych fluorków domieszkowanych jonami lantanowców. Może się on też ujawniać w zmianie charakteru widma, tj. kształtu i intensywności niektórych pasm oraz w pojawieniu się drugiej składowej emisyjnego czasu życia podczas analizy zaniku luminescencji.

Nanostruktury typu rdzeń/powłoka (*core/shell*) złożone są z co najmniej dwóch różnych faz, mianowicie rdzenia otoczonego zewnętrzną warstwą powłoki. Struktury te wykazują jednocześnie właściwości rdzenia oraz powłoki (lub powłok), co wpływa na ich unikatową wielofunkcyjność. Dzięki temu można połączyć na przykład w jednym materiale właściwości magnetyczne rdzenia z luminescencyjnymi powłoki, otrzymując dwufunkcyjny materiał luminescencyjno-magnetyczny. Ponadto, dzięki zastosowaniu odpowiedniej powłoki można zabezpieczyć rdzeń przed niekorzystnym wpływem otoczenia zewnętrznego oraz zmienić właściwości powierzchniowe rdzenia. Zmiana taka może korzystnie wpłynąć na zwiększoną stabilność koloidów tworzonych przez dany układ, ładunek powierzchniowy, powinowactwo chemiczne, luminescencję oraz cytotoksyczność nanomateriałów.

Dzięki unikatowym właściwościom jonów lantanowców, nanomateriały zawierające jony  $\text{Ln}^{3+}$  mogą wykazywać intensywną, wielokolorową luminescencję, będącą wynikiem przejść 4f-4f elektronowych. Ich właściwości luminescencyjne charakteryzują się obecnością wąskich pasm absorpcyjnych i emisyjnych, długimi (rzędu mikro- do milisekund) czasami

życia luminescencji, stabilnością świecenia, trwałością termiczną i fotochemiczną oraz podatnością na przestrajanie barwy luminescencji.

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było otrzymanie, modyfikacją powierzchni oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych opartych o jony pierwiastków ziem rzadkich.

Pierwszym etapem badań była synteza nanokrystalicznych fluorków, fosforanów i wanadanów pierwiastków ziem rzadkich (RE), domieszkowanych odpowiednimi jonami lantanowców ( $\text{Ln}^{3+}$ ), tj.  $\text{REF}_3:\text{Ln}^{3+}$ ;  $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ;  $\text{Sr}_2\text{REF}_7$ ,  $\text{REF}_3:\text{Ln}^{3+}$  (RE = La, Ce, Gd; Ln = Sm, Eu, Tb). Nanomateriały otrzymane zostały różnymi metodami tzw. „mokrej chemii” z wykorzystaniem strategii syntezy typu „bottom-up”, tj. współstrącanie (*coprecipitation*), metody micelarne, synteza w warunkach hydrotermalnych oraz w mikroemulsji. Otrzymane produkty wykazywały intensywną, wielokolorową luminescencję, zależną od użytego jonu aktywatora. Istotny wpływ na właściwości otrzymanych nanoluminoforów miało również użycie, podczas syntezy, organicznych anty-aglomerantów i surfaktantów. Część zsyntetyzowanych produktów poddawano po syntezie obróbce hydrotermalnej lub organicznej modyfikacji powierzchni (nanomateriały hybrydowe). Dzięki temu, odpowiednio zmodyfikowane nanomateriały wykazywały efekt przestrajalnej wielobarwnej luminescencji, tj.  $\text{CeF}_3:\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ;  $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}/\text{organic}$  (Ln = Eu, Tb). Właściwości fizykochemiczne otrzymanych luminoforów zostały szczegółowo zbadane metodami proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz spektrofotometrii.

W kolejnym etapie wyselekcjonowano nanocząstki charakteryzujące się monodispersyjnością, najbardziej intensywną luminescencją w zakresie widzialnym oraz największą stabilnością formowanych koloidów. Tak wybrane struktury poddano modyfikacji powierzchni na drodze hydrolizy i ko-kondensacji odpowiednich pochodnych silanowych (TEOS, APTES, EDATAS), wykorzystując zmodyfikowaną metodę Stöbera. W wyniku tego otrzymano nanostruktury typu rdzeń/powłoka (*core/shell*), sfunkcjonalizowane powierzchniowo grupami aminowymi lub karboksylowymi, tj.  $\text{LnF}_3/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{organic}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{COOH}$ .

Modyfikacja powierzchni wpłynęła znacząco na zmianę właściwości fizykochemicznych i biologicznych otrzymanych produktów, w porównaniu do niepokrytych nanocząstek. Zmianie uległy właściwości spektroskopowe, morfologiczne, wielkość

powierzchni właściwej, ładunek powierzchniowy (zeta potencjał) oraz aktywność biologiczna (cytotoksyczność) zsyntetyzowanych nanomateriałów.

Wybrane nanoluminofory oparte o domieszkowane fluorki lub wanadany lantanowców użyto do dalszej syntezy złożonych nanostruktur luminescencyjno-magnetycznych typu core/shell, tj.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{COOH}/\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/\text{CeF}_3$ : 10%  $\text{Gd}^{3+}$ , 10%  $\text{Tb}^{3+}$ ;  $\text{LaF}_3$ : 10%  $\text{Ce}^{3+}$ , 30%  $\text{Gd}^{3+}$ , 1%  $\text{Eu}^{3+}$ . Otrzymane wielofunkcyjne nanomateriały wykazywały jednocześnie intensywną zieloną lub czerwoną luminescencję (charakterystyczną dla jonów  $\text{Tb}^{3+}$  lub  $\text{Eu}^{3+}$ ) pod wpływem promieniowania UV oraz odpowiedź na przyłożone pole magnetyczne.

Właściwości otrzymywanych nanomateriałów zostały zbadane przy użyciu metod spektrofotometrii, dyfraktometrii proszkowej (XRD), spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), mikroskopii elektronowej (TEM, HR-TEM, SEM, STEM), analizy składu pierwiastkowego (EDX, ICP-OES, analiza elementarna), badań powierzchni właściwej, analizy wielkości cząstek i zeta potencjału (DLS, ELS), testów umożliwiających ocenę ich cytotoksyczności i innych technik badawczych.

Zsyntetyzowane nanomateriały o wielofunkcyjnych właściwościach mogą zostać potencjalnie zastosowane jako nowoczesne środki kontrastowe, nośniki leków, środki daktyloskopijne, bio-sensory, znaczniki luminescencyjne czy nowe wydajne źródła światła.