

Streszczenie pracy doktorskiej

Tytuł w j. angielskim:

Synthesis and physicochemical characterization of luminescent vanadate nanomaterials containing lanthanide ions

Tytuł w j. polskim:

Synteza i fizykochemiczna charakterystyka wanadanowych nanomateriałów luminescencyjnych zawierających jony lantanowców

Autor:

mgr Nina Kaczorowska

Cel pracy

Założeniem niniejszej rozprawy doktorskiej było zgłębienie tematyki związanej z wanadanami o zróżnicowanym stopniu złożenia, takimi jak: triwanadan barowo-gadolinowy, triwanadan barowo-lantanowy oraz diwanadan barowy, opartymi o pierwiastki ziem rzadkich. Wspomniane struktury zostały otrzymane z użyciem różnych metod syntezy mokrej, według tzw. strategii *bottom-up*, dzięki którym uzyskano jednofazowe, wysokokrystaliczne ziarna produktu w skali nanometrycznej. Specyfika wybranych metod i technik otrzymywania nanomateriałów pozwoliła na wytworzenie pożądanych warunków panujących wewnątrz naczynia reakcyjnego, mających korzystny wpływ na finalne właściwości nanomateriałów. Przeprowadzono dogłębną analizę strukturalną, morfologiczną i spektroskopową uzyskanych struktur.

Tworzenie się anionów poliwanadanowych przebiegało w roztworach wodnych, badania uwzględniły więc wpływ metody syntezy, a tym samym zmianę warunków procesu, na właściwości strukturalne produktu. Po wprowadzeniu jonów domieszek o zróżnicowanym stężeniu, zaobserwowano w badanych materiałach wielobarwną emisję światła widzialnego jako efekt wzbudzenia promieniowaniem ultrafioletowym lub podczerwonym. Ze względu na korzystne właściwości fizykochemiczne, omawiane w niniejszej rozprawie nanomateriały mogą być rozważone do zastosowań w układach fotowoltaicznych.

Nanomateriały

Trend miniaturyzacji stanowi przedmiot zainteresowania naukowców głównie w obszarze elektroniki, gdzie zmniejszanie rozmiarów układu korzystnie wpływa na jego jakość. W przypadku nanotechnologii, najbardziej istotne jest udoskonalanie właściwości morfologicznych materiału przy jednoczesnej redukcji objętości jego ziarna. Mianem nanomateriałów określa się indywidua o rozmiarach nie większych niż 100 nm w przynajmniej jednym wymiarze, które przybierać mogą formę nanodrutów, nanopłytek czy też nanofilmów; ich klastry określa się mianem materiałów nanostrukturalnych.

Wraz ze zmniejszeniem rozmiarów ziarna, zwiększeniu ulega powierzchnia nanomateriału; w przypadku cząstek sferycznych, stosunek powierzchni do objętości jest odwrotnie proporcjonalny do ich średnicy. Ze względu na to, nanomateriały wykazują specyficzne właściwości, takie jak wyjątkowa twardość i wytrzymałość, szczególnie w przypadku nanokryształów o średnicy mniejszej niż 10 nm.

Spora część badań w zakresie nanotechnologii jest poświęcona nanoluminoforom organicznym i nieorganicznym, o dużym potencjale zastosowań, takich jak: układy fotowoltaiczne, diody LED czy nanotermometria. Właściwości luminescencyjne mogą wynikać m.in. z transferu energii między jonami matrycy. W niniejszej pracy została omówiona luminescencja jonów pierwiastków d- i f-elektronowych. Pierwsza z nich, charakteryzuje się szerokimi i intensywnymi pasmami absorpcji i emisji, ze względu na przeniesienie ładunku pomiędzy kationem i anionem; jako przykład można wskazać przejście $V^{5+} - O^{2-}$ w diwanadanie barowym, $Ba_2V_2O_7$. Lantanowce należą natomiast do drugiej z omawianych grup, tj. pierwiastków f-elektronowych. Najbardziej charakterystyczną cechą jonów trójwartościowych (Ln^{3+}) są ich widma emisji składające się z wąskich, o małej szerokości połówkowej pasm, będące wynikiem izolowania elektronów z podpowłoki f od wpływu otoczenia. Emisja Ln^{3+} jest w zasadzie słaba, jednakże może być wzmocniona za pomocą konwersją energii pomiędzy absorbującymi promieniowanie jonami matrycy, a emitującym jonem metalu. Zjawisko to znane jest jako tzw. efekt antenowy i jest zwykle obserwowane dla klasycznej luminescencji, zachodzącej zgodnie z prawem Stokesa, gdzie energia promieniowania wzbudzającego jest wyższa niż energia emisji. Proces odwrotny, czyli luminescencja antystokesowska, nazywany jest mianem konwersji energii w górę (ang. *UC – energy upconversion*). Ze względu na niezwykle właściwości, zjawisko UC ma potencjalne zastosowania w obszarze bioobrazowania, zabezpieczeń czy też konwersji promieniowania słonecznego. W przeciwieństwie do luminoforów wykazujących klasyczną luminescencję, nanomateriały

ulegające konwersji energii w górę (ang. *UCNPs – upconverting nanoparticles*) mają dużą fotostabilność. Ponadto, barwa emisji jest zależna od rodzaju, stosunku stężeń jonów domieszki, a także energii i gęstości wiązki promieniowania wzbudzającego. Ze względu na zmniejszoną objętość ziarna, wykazują zjawiska takie jak: efekt uwięzienia kwantowego, brak rozpraszania światła, przy jednoczesnych defektach sieci krystalicznej, które powodują wyraźną zmianę właściwości luminescencyjnych nanomateriałów, w porównaniu do ich odpowiedników w skali mikrometrycznej.

Metody syntezy

Jak wspomniano wcześniej, niektóre właściwości nanomateriałów są zależne od rozmiaru ich ziarna. Dobór odpowiedniej metody syntezy pozwala na kontrolę morfologii, a tym samym właściwości końcowego produktu. Wyróżnia się dwie podstawowe strategie otrzymywania nanomateriałów: *top-down* i *bottom-up*. Pierwsza z nich polega na mechanicznym rozdrabnianiu substancji w celu otrzymania ziaren o rozmiarze w skali nanometrycznej. Ze względu na zmniejszone koszty, wykorzystywana jest głównie w przemyśle, m. in. do produkcji półprzewodników. Niestety, grupa metod *top-down* wykazuje liczne ograniczenia – przykładowo, nie może być użyta do produkcji ultramałych nanomateriałów, ze względu na brak kontroli morfologii cząstek, tudzież ich innych właściwości, często zdecydowanie różniących się od cech materiałów mikrometrycznych. W przypadku metod *bottom-up*, możliwa jest kontrola większej ilości parametrów syntezy wpływających na właściwości nanomateriału, ze względu na jego bezpośrednie tworzenie na poziomie atomowym – zupełnie jak w naturze, gdzie organizmy żywe powstają swobodnie z wykorzystaniem procesów chemicznych. Tworzenie nowych materiałów może zachodzić w ośrodku gazowym, cieczy, również w próżni. Procesy zachodzące w roztworach, szczególnie przy użyciu surfaktantu, pozwalają na precyzyjną kontrolę morfologii i rozmiaru ziarna nanomateriału. Prekursory stosowane do syntezy luminoforów opartych o matrycę wanadanową, w roztworach wodnych tworzą aniony poliwanadanowe o strukturze zależnej od pH roztworu. W przypadku di- i triwanadanów, których synteza i analiza fizykochemiczna zostaną szczegółowo omówione w dalszej części niniejszej rozprawy doktorskiej, możliwe jest otrzymanie takich struktur zarówno w warunkach wodnych, jak i z pomocą powszechnie znanej metody syntezy ciała stałego, poprzez zastosowanie stechiometrycznych ilości źródła wanadu. Pomimo wysokiej krystaliczności materiałów otrzymanych metodami wysokotemperaturowymi, rozmiar ich ziarna określany jest zdecydowanie w skali

mikrometrycznej, co może stanowić przeszkodę np. w przypadku dyspergowania luminoforu w polimerze, w celu uzyskania filmu o właściwościach luminescencyjnych. Mając na uwadze powyższe różnice, niniejsza rozprawa skupia się na mokrych metodach typu *bottom-up*, ze względu na większe możliwości otrzymywania wydajnych nanoluminoforów, o wysokiej krystaliczności i kontrolowanym, niewielkim rozmiarze ziarna.

Metoda hydrotermalna imituje warunki panujące we wnętrzu Ziemi, ze względu na stosowane w tym procesie wysokie wartości ciśnienia (>20 bar) i temperatury ($<300^{\circ}\text{C}$). Kryształy otrzymywane podczas procesu przeprowadzanego w autoklawie mogą być efektem hydrolizy bądź produktem rekrytalizacji osadów nierozpuszczalnych w warunkach normalnych. Omawiana metoda wyróżnia się prostotą obsługi i możliwością zmiany wielu parametrów procesu, takich jak pH roztworu, czas trwania, temperatura, ciśnienie, mieszanie. Ponadto, również użycie surfaktantu i jego stężenie mają wpływ na ostateczne właściwości fizykochemiczne produktu. Główną zaletą metody hydrotermalnej jest brak konieczności wypalania, stąd stopień aglomeracji zsyntetyzowanych nanomateriałów utrzymany zostaje na niskim poziomie; jest to szczególnie istotne w badaniach biologicznych, gdzie stosowane są stabilne nanokoloidy.

Przedstawiona również w części eksperymentalnej **metoda współstrąceniowa** jako etap w syntezie z wykorzystaniem autoklawu wysokociśnieniowego pozwala na otrzymanie z wysoką wydajnością nanomateriałów. Właściwości produktu kontrolowane są poprzez pH, temperaturę roztworu reakcyjnego, użyte rozpuszczalniki oraz typ odczynnika strącającego. Otrzymane w ten sposób materiały są sypkie, o rozmiarze ziarna w skali nanometrycznej dzięki zastosowaniu m.in. gliceryny, glikolu polietylenowego lub poliwinylpirolidonu, w celu zmniejszenia stopnia aglomeracji tworzących się cząstek. Morfologia nanomateriału może być również kształtowana poprzez kontrolę czasu reakcji, np. dodawania odczynnika strącającego – wówczas mamy do czynienia z metodą strąceniową, której niski koszt reakcji wynika z użycia niedrogich odczynników i faktu, iż eksperyment przeprowadzany jest w zlewce. W związku z tym, nie ma ograniczeń co do ilości otrzymywanego nanomateriału, w stosunkowo krótkim czasie. W zależności od pożądanej struktury produktu, niekiedy wymagany jest proces wypalania nanomateriału w celu ukształtowania ostatecznej fazy krystalicznej.

Z kolei **metoda zol-żel Pechiniego** nie wymaga specjalistycznego sprzętu – przeprowadzany w zlewce proces wykorzystywany jest głównie do syntezy nanomateriałów tlenkowych. Stosowanie roztworów nieorganicznych soli metali, takich jak chlorki czy

azotany(V), może skutkować przedwczesnym strącaniem wodorotlenków, ze względu na zmieniające się pH układu reakcyjnego w trakcie procesu, a także koordynowanie cząsteczek wody do jonów metali. Aby zapobiec powstawaniu niepożądanych produktów, stosowane są ligandy takie jak kwas cytrynowy lub kwas wersenowy, mające na celu stabilizację roztworu i tworzenie się rozpuszczalnych kompleksów. W przypadku syntezy struktur złożonych, gdzie stechiometria procesu jest bardzo istotna, wydłużenie etapu obecności zolu (stabilnej formy zdyspergowanych nanocząstek) w układzie reakcyjnym pozwala na otrzymanie pożądanego produktu, wolnego od prostszych, łatwiejszych do strącenia faz. Ponadto, wprowadzenie polioli, takich jak glikol etylenowy, inicjuje tworzenie się wiązań kowalencyjnych pomiędzy cząsteczkami kompleksów obecnymi w roztworze a cząsteczkami alkoholu, w wyniku procesu estryfikacji. Uzyskany w ten sposób półprodukt może zostać odparowany do formy żelu, a następnie wypalony w celu otrzymania proszku; zole są także stosowane w preparatyce cienkich filmów, za pomocą tzw. powlekacza obrotowego (ang. *spin coater*). Zaletą metody zol-żelowej, wykazanej w niniejszej rozprawie doktorskiej, jest niewątpliwie niższa niż w przypadku metody syntezy w cieple stałym temperatura wypalania, która nie powoduje nadmiernej aglomeracji cząstek. Ponadto, tworzenie się wiązań metal-tlen w poliwanadach jest łatwiejsze niż w przypadku tradycyjnych metod strąceniowych, ze względu na stabilizację jonów metali za pomocą kwasów α -hydroksylowych.