Summary

Heterogeneous photocatalysis is a class of chemical transformation of significant interest in the fields of Chemistry and Materials Engineering. It is because sunlight is an abundant energy source, and its utilization fits perfectly into the current trends, including the UN in the Sustainable Development Goals Agenda for 2030. However, to date, no significant progress has been made in the development of large-scale heterogenous photocatalytic systems. In short, the process of heterogeneous photocatalysis is as follows: When a semiconductor is illuminated with photons of energy equal to or higher than Bandgap Energy, the absorption of these photons and the creation of electron-hole charge carriers pairs occurs. These, in turn, can drive the redox reaction on the surface of the photocatalyst, which is desired in a given process (e.g. decomposition of pollutants by their oxidation). The current, most important milestones towards the production of the applicable photocatalysts are the increase of the overall process efficiency, large-scale suitability, improving stability and recyclability. These topics are very willingly taken up by scientists, as evidenced by, among others, a dynamically increasing number of scientific publications on this subject year by year. However, despite these research efforts, existing systems are limited to academic laboratory scales.

In turn, as the TiO_2 photoactivity has been reported since the early part of the 20^{th} century, it is still one of the most widely investigated promising photocatalyst materials, together with another transition metal oxide- ZnO. Their photocatalytic capabilities are being improved in many ways, e.g., by doping them with other elements (e.g. Nitrogen) and creating functional heterojunctions with other semiconductors. These strategies aim primarily to reduce the band gap and limit unfavorable photo-electric effects, such as recombining photo-generated charges. One recent, very promising strategy is the construction of organic/inorganic heterostructures. There are many indications that such systems are the best candidates for large-scale solutions because the ability to obtain polymers on large surfaces is one of their basic advantages. Laminar nanometrically thin heterostructures are an exciting solution because two active materials have a vast interface surface. At the same time, the volume of bulk materials is small enough to transport the photogenerated charge carriers to the surface of the photocatalyst. In this context, free-standing polymer films with a nanometer thickness seem particularly attractive, but they would have to meet extremely stringent requirements regarding mechanical resistance and the ability to adhere to functional surfaces on a large (>1 cm^2) scale.

One prominent candidate is Polydopamine (PDA), a biomimetic polymer with superior adhesive properties. The structural and mechanical properties of PDA nanostructures vary between synthesis strategies. However, a novel synthesis path towards 2D-like layered polydopamine films was presented very recently. It is based on the spontaneous oxidation of PDA at the air/water interface (a/w-PDA). Moreover, polydopamine has interesting semiconductor properties and has been previously used to create core-shell heterojunction nanoparticles with inorganic semiconductors. This all inspired this doctoral project and opened up a possibility for a real application, i.e. obtaining a new class of hybrid organic/inorganic large-scale laminar nanocomposites.

The main goal of this work was to develop a novel, efficient, large-scale, laminar nanocomposite for photocatalysis based on polydopamine and inorganic semiconductors: TiO_2 and ZnO. The project addresses the current limitations in the field of materials for photocatalysis by proposing a new, advanced, and tailored system.

My work here presented, consists of six thematically related scientific articles that were published between 2021 and 2024 in internationally peer-reviewed journals listed in the JCR database, and they garnered a combined impact factor of 43.6 as indicated by the Web of Science Database.

I have formulated four main research theses, which have been confirmed in my research:

(1) *Photocatalytic-relevant properties of the polydopamine make it an attractive candidate for a new hybrid organic/inorganic photocatalyst type. The recent developments in the field of construction of PDA/semiconductor hybrids indicate an early stage of advancement but a great applicational potential. However, current film-production approaches based on electrochemistry are insufficient for large-scale applications in photocatalysis.*

(2) *Polydopamine free-standing films from the air/water interface with layered-like structure possess promise for this work because, provided the synthesis process is highly controllable, they can be obtained on a macro scale and exhibit superior mechanical stability.*

(3) *Effective ex-situ transfer of the large-scale PDA films from the air/water interface to the TiO_2 or ZnO surfaces will lead to the formation of a heterojunction at the organic/inorganic interface, as would be in the case of in-situ deposition of polydopamine films, directly from the solution.*

(4) *The novel approach of ex-situ transferring of the a/w-PDA films onto the semiconductor surfaces enables the formation of advanced architectures, e.g. large-scale multilayer laminar nanostructures.*

Verifying the above theses was completed by 3 work packages, and the subsequent 4^{th} work package was to collect information and write this thesis.

The first package aimed at a comprehensive summary of the current state of the art by collecting the latest developments and studies on novel nanocomposites for photocatalysis based on different semiconductors and polydopamine. Overall, this information was embedded in Review Publications 1 and 2 (P1) and (P2), which provide an in-depth description of the literature research and conclusions and perspectives for the future. The P1 clearly shows that polydopamine has appropriate physicochemical, optical and electrochemical properties that enable its effective use for a new type of nanolaminates for photocatalysis. I also showed that there are already working and highly efficient PDA-based nanocomposites that have great potential for application in the field of heterogeneous photocatalysis; however, they are only available at the laboratory scale. In turn, P2 is not concerning photocatalysis directly, but it enables to understand the limitations resulting from the previously used methods of depositing PDA films. The subsequent Work Packages aimed to apply this knowledge to construct a next-generation large-scale nanometrically thin photocatalyst.

In Work Package 2, I started with the recently reported 2D-like layered PDA films from the air/water interface. To be able to synthesize them on a large scale (> $1cm^2$) with a high quality and precise thickness control, I conducted an extensive study to find the most beneficial synthesis conditions. Moreover, in P3, I studied their formation dynamics and control of the morphology, all to increase their application potential. During this Work Package, it was crucial to investigate the influence of synthesis conditions on a/w-PDA film growth in real-time and preferably *in-situ*. Therefore, in collaboration with experts from the field, I designed (P3) and

later upgraded (P4) the novel type of apparatus for Spectroscopic Reflectometry measurements. Later, within P4, I was able to drive the oxidation path towards a more physically cross-linked polymeric structure using oxidation agents, which resulted in superior elastic properties of the obtained ultra-thin free-standing a/w-PDA films. Overall, work package 2 resulted in the production of tailored high-quality films that could be effectively used to construct new types of organic/inorganic heterostructures on a large scale.

Work Package 3 was implemented in a step-like manner, where P5 was a fundamental study of whether a functional heterojunction could be produced in such an *ex-situ* transferring method, and P6 was intended to propose a new, advanced nanoarchitecture. Starting from P5, an *ex-situ* transfer of the large-scale PDA films onto functional substrates was tested. Transferring procedures were also examined to refine the best method. The effective formation of the PDA/TiO_2 and PDA/ZnO heterojunction was investigated in terms of 1) bandgap shifting, 2) improving the ability to photogenerate charge carriers, 3) increasing their stability and finally, 4) reducing the electron transfer resistance at the electrolyte/photocatalyst interface. This led to more efficient photodegradation of the methylene blue in comparison to bare semiconductors. The exact mechanism was investigated by executing a test with scavengers, and the stability of the obtained nanocomposite was tested during 4 subsequent cycles of photodegradation. In turn, P6 was the culmination of this project, where I showed that it is possible to repeatedly transfer PDA onto semiconductor surfaces to produce nanometrically thin multilayers with very sharp interfaces and excellent quality. Moreover, I discovered a new technique for doping oxide layers with nitrogen during the experiment. Each of the subsequent nanostructures (1, 2 and 3 layers) was characterized by increasingly better photoelectrochemical properties, which proves the unique capabilities of the PDA/semiconductor interface.

In conclusion, based on the results obtained, which were described in publications 1-6, I state that the veracity of the assumed theses was confirmed. Moreover, this project's scope was very broad, but it was possible to expand it even further during the experiments. The obtained multilayered nanocomposites already have significant application potential on a large scale, but it is expected that their further development is possible. At the end of the work, I presented future perspectives that may serve as a guide for other research groups dealing with similar topics.

Streszczenie

Fotokataliza heterogeniczna to klasa przemian chemicznych ciesząca się dużym zainteresowaniem w dziedzinie chemii i inżynierii materiałowej. Dzieje się tak dlatego, że światło słoneczne jest obfitym źródłem energii, a jego wykorzystanie doskonale wpisuje się w panujące trendy, m.in. w Agendę ONZ *Cele Zrównoważonego Rozwoju na rok 2030*. Jednakże, dotychczas nie nastąpił znaczący postęp z wykorzystaniem heterogenicznych systemów fotokatalitycznych na dużą skalę. W skrócie, proces fotokatalizy heterogenicznej można przedstawić następująco: gdy fotony o energii równej lub większej niż energia potrzebna do pokonania pasma wzbronionego padaja na powierzchnie półprzewodnika, następuje absorpcja tych fotonów i utworzenie par nośników ładunku elektron-dziura. Te z kolei mogą uczestniczyć w reakcji redoks na powierzchni fotokatalizatora, która jest pożądana w danym procesie (np. rozkład zanieczyszczeń poprzez ich utlenienie). Obecne, można zdefiniować najważniejsze kamienie milowe w kierunku produkcji odpowiednich fotokatalizatorów, jest to: wzrost ogólnej wydajności procesu, możliwość prowadzenia procesów w dużej skali, poprawa stabilności i możliwości recyklingu. Tematyka ta jest bardzo chętnie podejmowana przez naukowców, o czym świadczy m.in. dynamicznie rosnąca z roku na rok liczba publikacji naukowych na ten temat. Jednak pomimo tych wysiłków badawczych, istniejące systemy ograniczają się do skali laboratoryjnej.

Z kolei, w związku z doniesieniami o fotoaktywności TiO_2, od początków XX wieku jest on jednym z najlepiej zbadanych i najbardziej obiecujących materiałów dla fotokatalizy, podobnie jak inny tlenek metalu– ZnO. Ich właściwości fotokatalityczne są udoskonalane na wiele sposobów, np. poprzez domieszkowanie ich innymi pierwiastkami (np. azotem) i tworzenie funkcjonalnych heterozłączy z innymi półprzewodnikami. Strategie te mają na celu przede wszystkim zmniejszenie energii potrzebnej do pokonania pasma wzbronionego i ograniczenie niekorzystnych efektów fotoelektrycznych, takich jak rekombinacja fotogenerowanych nośników ładunków. Jedną z najnowszych, bardzo obiecujących strategii jest produkcja heterostruktur organiczno/nieorganicznych. Wiele wskazuje na to, że takie układy hybrydowe są najlepszymi kandydatami do rozwiązań wielkoskalowych, gdyż możliwość otrzymywania polimerów na dużych powierzchniach jest jedną z ich podstawowych zalet. Laminarne, nanometrycznie cienkie heterostruktury są ekscytującym rozwiązaniem, ponieważ w takiej konfiguracji, dwa aktywne materiały mają ogromną powierzchnię styku. Jednocześnie objętość takich materiałów jest na tyle mała, że umożliwia transport fotogenerowanych nośników ładunku na powierzchnię fotokatalizatora. W tym kontekście szczególnie atrakcyjne wydają się wolnostojące cienkie warstwy polimerowe o grubości nanometrów, jednak musiałyby one spełniać niezwykle rygorystyczne wymagania dotyczące wytrzymałości mechanicznej i możliwości przylegania do powierzchni funkcjonalnych w dużej skali (>1 cm^2).

Jednym z czołowych kandydatów jest polidopamina (PDA), polimer biomimetyczny o doskonałych właściwościach adhezyjnych. Właściwości strukturalne i mechaniczne nanostruktur PDA różnią się w zależności od strategii syntezy. Jednakże niedawno zaprezentowano nową ścieżkę syntezy cienkich wolnostojących warstw polidopaminowych o strukturze zblizonej do 2D. Niniejsza strategia opiera się na spontanicznym utlenianiu PDA na granicy faz powietrze/woda (a/w-PDA). Ponadto, polidopamina ma ciekawe właściwości półprzewodnikowe i była już wcześniej wykorzystywana do tworzenia heterozłączy z półprzewodnikami nieorganicznymi w formie nanocząstek typu rdzeń-powłoka. To wszystko zainspirowało powstanie niniejszego projektu doktoranckiego i otworzyło możliwość

otrzymania nowej klasy hybrydowych organiczno-nieorganicznych wielkoskalowych nanokompozytów laminarnych dla rzeczywistych zastosowań w fotokatalizie.

Głównym celem pracy było opracowanie nowatorskiego, wydajnego, wielkoskalowego, laminarnego nanokompozytu do fotokatalizy na bazie polidopaminy i półprzewodników nieorganicznych: TiO_2 i ZnO. Projekt uwzględnia obecne ograniczenia w dziedzinie wykorzystywania materiałów półprzewodnikowych do fotokatalizy, proponując nowy, zaawansowany i wysoce modularny system.

Prezentowana tutaj praca składa się z sześciu powiązanych tematycznie artykułów naukowych, które zostały opublikowane w latach 2021–2024 w recenzowanych czasopismach międzynarodowych wymienionych w bazie danych JCR i uzyskały one łączny współczynnik wpływu wynoszący 43.6, jak wskazuje baza danych Web of Science.

Sformułowałem cztery główne tezy badawcze, które znalazły potwierdzenie w wynikach moich badań:

(1) Właściwości fotokatalityczne polidopaminy czynią ją atrakcyjnym kandydatem do opracowania nowego typu hybrydowych fotokatalizatorów organiczno/nieorganicznych. Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie konstrukcji hybryd PDA/półprzewodniki wskazują na wczesny etap zaawansowania, ale duży potencjał aplikacyjny. Jednak obecne podejścia do produkcji cienkich warstw PDA oparte na elektrochemii są niewystarczające do zastosowań w fotokatalizie na dużą skalę.

(2) Wolnostojące cienkie warstwy polidopaminowe wytworzone na granicy faz powietrze/woda o warstwowej strukturze są obiecujące dla tej pracy, ponieważ pod warunkiem, że proces syntezy jest w dużym stopniu kontrolowany, można je otrzymać w skali makro i wykazują doskonałą stabilność mechaniczną.

(3) Skuteczny transfer ex-situ wielkoskalowych cienkich warstw PDA z granicy faz powietrze/woda na powierzchnie TiO_2 lub ZnO doprowadzi do powstania heterozłącza na granicy faz organiczna/nieorganiczna, tak jak miałoby to miejsce w przypadku osadzania in-situ powłok z polidopaminy, bezpośrednio z roztworu.

(4) Nowatorskie podejście polegające na przenoszeniu ex-situ cienkich wolnostojących warstw a/w-PDA wprost na powierzchnie półprzewodników umożliwia tworzenie zaawansowanych architektur, m.in. wielkoskalowych wielowarstwowych nanostruktur laminarnych.

Weryfikację powyższych tez przeprowadzono w ramach 3 pakietów zadań, a kolejnym 4 pakietem było zebranie informacji i napisanie niniejszej pracy.

Pierwszy pakiet miał na celu kompleksowe podsumowanie obecnego stanu wiedzy poprzez zebranie najnowszych osiągnięć i badań nad nowatorskimi nanokompozytami do fotokatalizy w oparciu o różne półprzewodniki i polidopaminę. Ogólnie rzecz biorąc, informacje te zostały zawarte w Publikacjach Przeglądowych 1 i 2 (P1) i (P2), które zawierają szczegółowy opis badań literaturowych oraz wnioski i perspektywy na przyszłość. P1 wyraźnie wskazuje, że polidopamina posiada odpowiednie właściwości fizykochemiczne, optyczne i elektrochemiczne, które umożliwiają jej efektywne wykorzystanie do konstrukcji nowego rodzaju nanolaminatów do fotokatalizy. Pokazałem także, że obecnie istnieją działające i wysokowydajne nanokompozyty na bazie PDA, które mają ogromny potencjał zastosowania w dziedzinie fotokatalizy heterogenicznej; są one jednak dostępne tylko w skali laboratoryjnej. Z kolei P2 nie dotyczy bezpośrednio fotokatalizy, ale pozwala zrozumieć ograniczenia

wynikające z dotychczas stosowanych metod otrzymywania cienkich warstw PDA. Celem kolejnych pakietów zadań było zastosowanie tej wiedzy do skonstruowania nowej generacji fotokatalizatorów – wielkoskalowego i nanometrycznie cienkiego.

W pakiecie zadań nr 2, punkt wyjścia stanowiły niedawno zaprezentowane wolnostojące cienkie warstwy PDA z interfejsu powietrze/woda, które posiadają strukturę zblizoną do 2D. Aby umożliwić ich syntezę na dużą skalę (> 1cm^2) przy zachowaniu wysokiej jakości i precyzyjnej kontroli grubości, przeprowadziłem szeroko zakrojone badania w celu znalezienia najkorzystniejszych warunków syntezy. Ponadto w P3 badałem dynamikę ich powstawania i przeprowadziłem kontrolę morfologii, aby zwiększyć ich potencjał aplikacyjny. Podczas tego pakietu zadań, kluczowe było zbadanie wpływu warunków syntezy na formowanie się cienkich warstw a/w-PDA w czasie rzeczywistym (*in-situ*). Dlatego też, we współpracy ze specjalistami w tej dziedzinie, zaprojektowałem (P3) a następnie udoskonaliłem (P4) nowatorską aparaturę do pomiarów reflektometrycznych. Następnie, w ramach P4, udało mi się ukierunkować ścieżkę utleniania w kierunku bardziej korzystnej, usieciowanej struktury polimerowej. Dokonałem tego przy użyciu modyfikatorów utleniania, co zaowocowało lepszymi właściwościami mechanicznymi otrzymanych ultracienkich, wolnostojących warstw a/w-PDA. Ogólnie rzecz biorąc, w ramach pakietu zadań nr 2 wytworzyłem materiały wysokiej jakości, które można skutecznie wykorzystać do konstruowania nowych typów heterostruktur organicznych/nieorganicznych na dużą skalę.

Pakiet zadań nr 3 wdrożono etapowo. P5 stanowiła fundamentalne badanie tego, czy funkcjonalne heterozłącze może zostać otrzymane poprzez przenoszenie wytworzonych warstw polidopaminowych *ex-situ*. Z kolei, P6 miała na celu zaproponowanie nowatorskiej, zaawansowanej nanoarchitektury. Począwszy od P5, testowałem dwie metody transferu *ex-situ* wielkoskalowych cienkich wolnostojących warstw PDA na podłoża funkcjonalne, aby wybrać najbardziej korzystną. Następnie, badałem efektywność utworzenia heterozłącza PDA/TiO_2 i PDA/ZnO pod kątem: 1) przesunięcia energii potrzebnej do pokonania pasma wzbronionego, 2) poprawy zdolności do fotogeneracji nośników ładunku, 3) zwiększenia ich stabilności, 4) zmniejszenia oporu przenikania elektronów na interfejsie elektrolit/fotokatalizator. Doprowadziło to do bardziej wydajnej fotodegradacji błękitu metylenowego w porównaniu z samymi półprzewodnikami TiO_2 oraz ZnO. Dokładny mechanizm zbadałem wykonując test z wychwytywaczami rodników, a także sprawdziłem stabilność otrzymanego nanokompozytu podczas 4 kolejnych cykli fotodegradacji błękitu metylenowego. Z kolei P6 było zwieńczeniem tego projektu, w którym pokazałem, że możliwe jest wielokrotne przeniesienie a/w-PDA na powierzchnie półprzewodników w celu wytworzenia nanometrycznie cienkich wielowarstw o bardzo ostrych interfejsach i doskonałej jakości. Ponadto w trakcie eksperymentu odkryłem nową technikę domieszkowania warstw tlenkowych azotem. Każda z kolejnych nanostruktur (1, 2 i 3 warstwy) charakteryzowała się coraz lepszymi właściwościami fotoelektrochemicznymi, co świadczy o unikalności interfejsu PDA/półprzewodnik.

Podsumowując, na podstawie uzyskanych wyników, które zostały opisane w publikacjach 1-6, stwierdzam, że prawdziwość przyjętych tez została potwierdzona. Co więcej, zakres tego projektu był bardzo szeroki, ale w trakcie eksperymentów udało się go jeszcze bardziej rozszerzyć. Otrzymane wielowarstwowe nanokompozyty mają już znaczny potencjał aplikacyjny w dużej skali, ale oczekuję, że możliwy jest ich dalszy rozwój. Na zakończenie pracy przedstawiłem perspektywy na przyszłość, które mogą posłużyć jako wskazówka dla innych grup badawczych zajmujących się podobną tematyką.