

Rozprawa doktorska pt.

*“Gold Nanoparticles as Components of Advanced Hybrid Materials Employing Light to Control the Course of Chemical Processes”*

mgr inż. Nina Tarnowicz-Staniak

Streszczenie w języku polskim

*„Nanocząstki złota jako komponenty zaawansowanych materiałów hybrydowych wykorzystujących światło do kontroli przebiegu procesów chemicznych”*

Badania naukowe skupione na materiałach zaawansowanych są konieczne dla ogólnego rozwoju ludzkości. Nowoprojektowane materiały umożliwiają zbadanie niemożliwych do wcześniejszego zrealizowania scenariuszy eksperymentalnych i trudnych do obserwacji zjawisk. Można więc powiedzieć, że ogólne rozumienie świata poszerza się dzięki temu, że to, co nowe, staje się możliwe.

Niniejsza rozprawa jest pracą interdyscyplinarną i łączy w sobie zagadnienia z dwóch obszarów: nauk chemicznych i inżynierii materiałowej. Praca ta ma na celu przygotowanie materiałów zaawansowanych zdolnych do wykorzystania światła do kontroli przebiegu procesów chemicznych. Światło jest jednym z najlepszych bodźców do kontroli działania materiałów, ponieważ jest ultraszybkie, w pełni przestrajalne i umożliwia wywoływanie zjawisk z wysoką rozdzielczością czasowo-przestrzenną. Nanostruktury plazmoneczne, takie jak nanocząstki złota (AuNPs), zapewniają zarówno powierzchnię katalityczną, jak i silne oddziaływanie ze światłem. Wobec tego zostały wybrane na kluczowy komponent materiałów zaproponowanych w niniejszej rozprawie. Ponadto, aby zbadać wpływ właściwości optycznych nanostruktur, wykorzystano nanocząstki o prętopodobnej geometrii (AuNRs). Drugim ważnym komponentem zaproponowanych materiałów hybrydowych jest celuloza w formie nanowłókien (CNFs). Wobec bogatej chemii powierzchni, nanowłókna celulozowe umożliwiają efektywną immobilizację AuNRs oraz stabilizację ich właściwości optycznych.

Pierwsza sekcja rozprawy (*Introduction*) składa się z dwóch rozdziałów. Rozdział nr 1 prezentuje motywację, jaka leży u podstaw podjęcia się tego projektu badawczego oraz cztery kryteria dla przygotowywanych materiałów hybrydowych. Ponadto, zaprezentowano cele pracy i hipotezy badawcze. Rozdział nr 2 stanowi przegląd wiedzy literaturowej w czterech kluczowych obszarach, mianowicie nanocząstek plazmonecznych (ich właściwości i syntezy), efektów wynikających z właściwości plazmonecznych jako istotnych narzędzi katalitycznych (omówiono zjawiska takie jak lokalne wzmocnienie pola elektrycznego, generacja wysokoenergetycznych nośników ładunku oraz efekt termoplazmoneczny), celulozy jako komponentu materiałów zaawansowanych (specjalny nacisk położono na kompozyty nanocelulozy z nanocząstkami plazmonecznymi oraz barwnikami organicznymi), a także materiałów hybrydowych bazujących na pochodnych azobenzenu (Azo) oraz nanocząstkach złota.

Druga sekcja rozprawy (*Results, discussion, and methodology*) składa się z czterech rozdziałów, które przedstawiają wyniki eksperymentalne oraz ich dyskusję.

W rozdziale nr 3 przedstawiono ustalony w toku badań protokół przygotowania materiału AuNRs-CNFs. Immobilizacja nanostruktur na nanowłóknach celulozowych zapewnia dużą stabilność właściwości plazmonecznych nanokryształów w warunkach intensywnego naświetlania, podwyższonych temperaturach, a także w szerokim zakresie pH. Rozdział ten przedstawia również wykorzystanie zaproponowanej formułacji jako fotokatalizatora i wprowadza koncepcyjnie nowy proces fotochemiczny wspomagany plazmonem, mianowicie jednoczesną dehydrogenację mrówczanu sodu

oraz regenerację cząsteczek kofaktora w obecności plazmonicznego materiału hybrydowego i w czasie naświetlania światłem widzialnym.

Rozdział nr 4 odnosi się do obecnych wyzwań w obszarze hybrydowych układów plazmoniczno-fotochromowych poprzez przedstawienie ogólnego protokołu przygotowania wielofunkcyjnego, rozdyspergowanego w wodzie, stabilizowanego na celulozie hybrydowego materiału plazmoniczno-fotochromowego. Ponadto, w tym rozdziale badane są wzajemne interakcje między CNFs a AuNRs oraz CNFs a wybraną pochodną fotochromową Azo. Zaproponowana formulacja umożliwia efektywny transfer Azo do wody, pomimo iż związek nie jest rozpuszczalny w tym rozpuszczalniku. Ponadto, zbadana została wyjątkowa stabilność AuNRs-CNFs w etanolu, a porównawcza analiza widm IR potwierdziła istotną rolę CTAB, znajdującego się na powierzchni AuNRs, w zapewnieniu integralności strukturalnej materiału. Co ważne, oba komponenty funkcjonalne zachowują swoje właściwości, w tym właściwości optyczne. Wyniki zaprezentowane w tym rozdziale stanowią istotny wkład w obszar hybryd Azo-AuNPs, ze względu na inkorporację dużych, anizotropowych nanostruktur, które umożliwiają korzystną separację spektralną obu komponentów.

Rozdział 5 skupia się na zbadaniu wpływu AuNRs na proces izomeryzacji komponentu fotochromowego w hybrydowej formulacji Azo-AuNRs-CNFs. Obecność AuNRs zapewnia katalityczne wzmocnienie zarówno fotoindukowanej jak i termicznej izomeryzacji Azo. Na podstawie zaobserwowanych spójnych i odwracalnych zmian w pozycji pasma I-LSPR nanocząstek (ok. 2-4 nm) jako mechanizm wzmocnienia katalitycznego zaproponowano transfer elektronu. Wyniki uzyskane dla próbek zawierających AuNRs o różnych rozmiarach wskazują, że efekt katalityczny nanocząstek wzrasta wraz z malejącym parametrem kształtu AuNRs. Jednakże postulowany wpływ rozmiaru jest najprawdopodobniej splotem więcej niż jednego parametru opisującego skład próbki. Ponadto, rozdział prezentuje kompletny zestaw parametrów termodynamicznych opisujących izomeryzację termiczną Azo w materiałach hybrydowych. Dla wszystkich próbek zawierających Au, relaksacje termiczne w ciemności charakteryzują się energiami aktywacji niższymi o 20 kJ/mol w porównaniu z próbką hybrydową, która nie zawiera Au.

Rozdział 6 przedstawia wspomaganą plazmonem izomeryzację *Z-E* fotochromu w dwóch formach, jako swobodnych cząsteczek Azo w roztworze oraz jako składnika formulacji hybrydowej. Pod wpływem naświetlania światłem czerwonym i podczerwonym (650-1100 nm) fotochrom wykazuje dramatyczny wzrost szybkości reakcji izomeryzacji w obecności AuNRs. Dzięki wykładniczej zależności między stałymi szybkości izomeryzacji *Z-E* w materiałach hybrydowych a intensywnością naświetlania, zaproponowano dominujący wpływ efektu termoplazmonicznego. Zaobserwowane zmiany kinetyki Azo można wykorzystać do oszacowania zakresu tego efektu, dzięki czemu uzyskano wartość 21°C. Wobec tego niniejsza rozprawa wprowadza koncepcję zastosowania fotochromów typu azobenzenu jako cząsteczkowych termometrów. Rozdział 6 proponuje również szczególny rodzaj eksperymentu, w którym materiał hybrydowy Azo-AuNRs-CNFs jest poddawany naprzemiennym warunkom ciemnym i naświetlaniu. W analizie wyników wykorzystano nowe, z chemicznego punktu widzenia, narzędzia statystyczne. Modelowanie statystyczne w oparciu o autoregresyjny zintegrowany model średniej ruchomej (Autoregressive Integrated Moving Average) umożliwiło wnioskowanie na temat statystycznej istotności zaobserwowanych zmian kinetyki izomeryzacji Azo w obecności AuNRs. Zaprezentowana została więc możliwość niebezpośredniej, przełączalnej (on-off) fotokontroli procesu izomeryzacji *Z-E* Azo. Modelowanie statystyczne umożliwiło również sformułowanie ostatecznych wniosków o dominującym wpływie efektu termoplazmonicznego wywoływanego w czasie naświetlania.

Trzecia sekcja rozprawy (*Summary*) składa się z trzech części. Rozdział 7 przedstawia ogólne wnioski badań i podsumowuje ich kluczowe aspekty i odkrycia. Ponadto, dla każdego rozdziału

eksperymentalnego, zarysowane zostały również dalsze kierunki badawcze. Druga część przedstawia aktywność i osiągnięcia naukowe autorki, natomiast bibliografia stanowi trzecią, ostatnią część tej sekcji.

Podsumowując, niniejsza rozprawa dostarcza istotnego wglądu w przygotowanie i działanie materiałów hybrydowych, plazmonicznych i plazmoniczno-fotochromowych, bazujących na nanowłóknach celulozowych. Nanopręty złota zawarte w przedstawionych układach zapewniają kontrolę nad przebiegiem procesów chemicznych dzięki indukowanym światłem efektom plazmonicznym. Niniejsza rozprawa jest na granicy nauk chemicznych oraz inżynierii materiałowej i wnosi swój wkład w obie te dyscypliny.

