

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244590 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439065**

(22) Data zgłoszenia: **2021.09.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.04.03 BUP 14/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.12 WUP 07/2024**

(51) MKP:

C01G 9/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**ZYGMUNT WOJCIECH DRUŻYŃSKI,
Wilcza Góra, PL
MAŁGORZATA WOLSKA-PIETKIEWICZ,
Warszawa, PL
JANUSZ LEWIŃSKI, Józefów, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku i nanocząstki tlenku cynku wytworzone tym sposobem

PL 244590 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku (ZnO NPs) stabilizowanych przez warstwę organiczną obdarzoną ładunkiem dodatnim (tj. nanocząstek kationowych) lub ujemnym (tj. nanocząstek anionowych) oraz nanocząstki tlenku cynku wytworzone wspomnianym sposobem. Ciekawym rozwiązaniem jest zastosowanie związków organicznych o charakterze organicznych jonów obojnaczych, tj. zawierających odseparowane fragmenty o ładunku dodatnim (np. czwartorzędowy atom azotu oraz pochodne soli sulfoniowych lub soli fosfoniowych) i ujemnym (m.in. grupę COO^- – w przypadku związków należących do grupy betain lub SO_3^- w przypadku sulfobetain).^[1,2] Zastosowanie ligandów organicznych wspomnianego typu ma na celu wytworzenie stabilnych, luminescencyjnych nieorganiczno-organicznych układów hybrydowych, które charakteryzują się niewielkim rozmiarem rdzenia i tworzą roztwory koloidalne zarówno w rozpuszczalnikach niepolarnych, jak i polarnych (np. w wodzie i w roztworach alkoholowych).

Nanokrystaliczny tlenek cynku (ZnO) zalicza się do nanomateriałów półprzewodnikowych (przezwana energetyczna wynosi ok. 3,3 eV) grupy II–IV. Materiał ten charakteryzuje się wysoką energią wiązania ekscytonowego równą 60 meV w temperaturze pokojowej i przewodnością typu n .^[3] Na przestrzeni wielu lat badań opracowano szereg różnorodnych metod syntetycznych pozwalających na wytwarzanie zero- i wielomiarowych nanostruktur ZnO o różnorodnych morfologiach (tj. nanocząstki, nanodruki, nanoklatki, nanomusze, nanośmigła, nanopierścienie, nanospirale, czy nanohelisy).^[4] Obecnie ZnO NPs mogą być z powodzeniem stosowane w biologii i w medycynie, jako m.in. znaczniki fluorescencyjne do obrazowania biologicznego, nośniki leków^[5,6] oraz jako materiały o znacznej aktywności antymikrobiologicznej i przeciwnowotworowej,^[7] natomiast w przemyśle kosmetycznym wykorzystywane są jako filtry UV.^[8] Nanocząstki ZnO mogą również stanowić składnik materiałów, których zadaniem jest ochrona żywności przed rozwojem szkodliwych drobnoustrojów,^[9] jako komponent powłok chroniących składowane materiały (np. drewno) przed szkodnikami,^[10] a także materiałów tekstylnych utrudniając rozwój mikroorganizmów na ich powierzchni.^[11] Poza wymienionymi powyżej zastosowaniami, nanokrystaliczny ZnO jest również szeroko stosowany w elektronice i w urządzeniach konwertujących energię, m.in. w sensorach chemicznych do wykrywania gazów i/lub oparów np. etanolu,^[12] czy piezoelektrycznych nanogeneratorach^[13] oraz jako warstwa transportująca elektrony (ETL) w solarach.^[14,15,16]

Istnieje szereg metod syntezy nanokrystalicznego ZnO, wśród których można wyróżnić procesy fizyczne i metody chemiczne, które z kolei dzielimy m.in. ze względu na rodzaj użytego prekursora na metody z zastosowaniem prekursorów nieorganicznych (m.in. proste sole cynkowe)^[17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] i metaloorganicznych (m.in. związki dialkilo-^[24,25, 26, 27,28] i alkilocynkowe^[29, 30]). Nieorganiczne metody syntezy, w tym proces zol-żel są obecnie najczęściej stosowane w procesie wytwarzania ZnO NPs.^[17,23,31] Głównym założeniem tej metody jest hydrolityczny rozpad organicznej lub nieorganicznej soli cynkowej (np. octanu lub azotanu cynku) w środowisku rozpuszczalnika polarnego w wyniku zmiany charakteru roztworu na alkaliczny (np. układ ROH/LiOH).^[31] Kontrolę właściwości fizykochemicznych finalnego produktu uzyskuje się stosując: różnorodne dodatki (w tym m.in. surfaktanty), rozpuszczalniki o zróżnicowanych właściwościach, zmienne pH mieszaniny, a także ustalając stosowny czas i temperaturę procesu.^[32] Niska powtarzalność i odtwarzalność to główne wady tej metody. Co więcej szybka nukleacja i brak możliwości precyzyjnej kontroli wzrostu ZnO w początkowej fazie prowadzi do otrzymania niejednorodnych pod względem kształtu i pokrycia powierzchni nanocząstek.

Alternatywą dla powszechnie stosowanych metod nieorganicznych są procedury z zastosowaniem związków cynkoorganicznych. Zespół B. Chaudreta przedstawił syntezę nanocząstek i nanorodów ZnO o właściwościach luminescencyjnych, przekształcając metaloorganiczny prekursor dicykloheksylocynkowy (Cy_2Zn) w obecności heksadecyloaminy (oraz innych długołańcuchowych amin lub kwasów karboksylowych pełniących funkcję stabilizującą) w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.^[24,26] Formowanie się nanostruktur następuje przy udziale tlenu i wilgoci zawartych w powietrzu atmosferycznym. Autorzy wynalazku twierdzą, że opisana przez nich metoda umożliwia kontrolę rozmiaru i kształtu nanocząstek ZnO dzięki stosowaniu różnych, neutralnych ligandów stabilizujących oraz zmiennego czasu reakcji.^[24,33] Inne podejście zaprezentowano w pracy opublikowanej przez zespół Charlotte K. Williams w 2012 roku.^[27] Autorzy otrzymali nanocząstki ZnO stabilizowane monoanionowymi ligandami karboksylanowymi poprzez kontrolowaną hydrolizę mieszaniny dietylocynku (Et_2Zn) i niewielkiej ilości odpowiedniej soli cynkowej. Zaprezentowany proces polega na wprowadzeniu roztworu wody w aceto-

nie do przygotowanego in situ prekursora (tj. mieszaniny Et_2Zn i odpowiedniej soli cynkowej, np. dodekianianu cynku, heksanianu cynku lub stearynianu cynku), a następnie przekształceniu do nanokrystalicznego ZnO, które wymaga stałego kontaktu mieszaniny reakcyjnej z atmosferą o kontrolowanej wilgotności oraz ciągłego mieszania przez min. 24 godziny. Powyższą reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej stosując toluen jako medium reakcyjne. Dodatkowo, poprzez odpowiednie stosunki stechiometryczne reagentów tj. związku cynkoorganicznego do soli cynkowej uniknięto nadmiaru ligandów stabilizujących i otrzymano ZnO NPs o wurcytowej strukturze rdzenia (3–4 nm), które charakteryzowały się wysoką czystością. W zespole J. Lewińskiego opracowano metodę OSSOM (ang. one-pot self-supporting organometallic approach) wykorzystującą kompleksy alkilocynkowe typu $[\text{RZn-X}]$, (gdzie: R – grupa alkilowa lub arylowa; X – monoanionowy ligand organiczny) jako cynkoorganiczne prekursory ZnO NPs.^[29,30] Wspomniane prekursory otrzymuje się w wyniku bezpośredniej reakcji związków dialkilocynkowych z wybranymi proligandami organicznymi należącymi do grupy m.in. kwasów karboksylowych^[30a-c,f-h] i fosfinowych^[30d], amidów, alkoholi i aminoalkoholi^[30e] oraz fosforanów^[30i]. Synteza kompleksu $[\text{RZn-X}]$ przebiega w warunkach gazu inertnego, w odtlenionych i bezwodnych rozpuszczalnikach. W kolejnym etapie otrzymany w formie krystalicznej^[29] lub in-situ^[30] prekursor cynkoorganiczny w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym poddaje się bezpośredniej i kontrolowanej ekspozycji na powietrze atmosferyczne w temperaturze otoczenia^[29, 30] lub do roztworu prekursora dodawana jest odpowiednia ilość wody lub roztworu wody w THF^[27,28,34,35] Zaletą powyższej metody jest możliwość otrzymywania ZnO NPs stabilizowanych gęsto upakowaną i wysoko uporządkowaną warstwą organiczną^[30], co warunkuje ich dobrą stabilność koloidalną (tj. bez agregacji i aglomeracji obserwowanych w czasie przechowywania) oraz możliwością post-syntetycznej funkcjonalizacji bez utraty właściwości luminescencyjnych.^[29,30] Dzięki opisanej metodzie otrzymuje się stabilne, nieomieszkowane innymi metalami krystaliczne nanostruktury ZnO wykazujące luminescencję oraz unikalną morfologię.^[29,30] Kolejną metodą metaloorganiczną jest jednoetapowe wytwarzanie ZnO NPs pozbawionych „tradycyjnej” warstwy stabilizującej (tj. solwatowanych przez neutralne krótkołańcuchowe ligandy organiczne o charakterze donorowym) w wyniku bezpośredniej ekspozycji Et_2Zn w DMSO na warunki powietrza atmosferycznego. Cały proces trwa ok. 48 h i prowadzi do otrzymania NPs stabilizowanych przez łatwo-usuwalną warstwę solwatującą, które ponownie zdyspergowane tworzą stabilne koloidy w DMSO i w mieszaninach DMSO-woda, a także charakteryzują się wysoką stabilnością funkcjonalną (tj. QD zachowują swoje właściwości fizykochemiczne po wysuszeniu, wytrąceniu i ponownym rozpuszczeniu oraz tworzą roztwory koloidalne nawet po zastosowaniu obróbki procesowej w wysokiej temperaturze)^[36] Ciekawą alternatywą dla technik mokrych są metody mechanochemiczne (tj. bezroztworowe) wykorzystujące siłę mechaniczną w procesie transformacji wybranego prekursora (zarówno nieorganicznego,^[37,38,39] jak i metaloorganicznego^[40] do nanokrystalicznego ZnO.

Istotnym zagadnieniem w kontekście wytwarzania nanomateriałów funkcjonalnych jest stabilizacja, a następnie modyfikacja/funkcjonalizacja powierzchni. Istnieje wiele metod stabilizacji powierzchni nanomateriałów, w tym również nanostruktur tlenkowych, które pozwalają im na dłużej zachować swoje unikalne właściwości. Jednym z ważniejszych sposobów klasyfikacji ligandów stabilizujących jest podział na ligandy typu L (neutralny donor), X (ligand anionowy) i Z (neutralny akceptor).^[41] Rolę ligandów stabilizujących powierzchnię nanomateriałów mogą pełnić związki organiczne^[24, 25, 26] oraz ich jony^[27, 29, 30] jony nieorganiczne,^[42] sole,^[43, 44] makrocząsteczki,^[45, 46] polimery,^[47] surfaktanty,^[24-26] a także rozpuszczalniki i małe cząsteczki neutralne tworzące ustrukturyzowaną^[48] lub labilną warstwę solwatacyjną.^[36] Najczęściej stosowanymi związkami są tradycyjne surfaktanty długołańcuchowe, które tworzą labilną warstwę stabilizującą i mogą brać udział w procedurze wymiany ligandów na powierzchni nanomateriałów. W procesie syntezy nanomateriałów surfaktanty stosowane są nie tylko jako związki stabilizujące właściwości szerokiej gamy nanomateriałów, ale także zmieniające charakterystykę ich powierzchni w kierunku wybranych zastosowań.^[49, 50] Dodatkowo wykazano, że surfaktanty mogą również pełnić rolę matrycy (tj. templaty) do tworzenia krystalicznych nieorganicznych nanostruktur. Istnieje wiele doniesień literaturowych opisujących wpływ surfaktantów obojnaczych na proces formowania (m.in. kształt i rozmiar) nanostruktur^[51, 52] np. nanocząstek Au,^[53, 54, 55, 56] Ag,^[57] Pd,^[58] Cu^[59] oraz nanomateriałów tlenkowych takich, jak ZrO_2 ,^[60] TiO_2 ,^[61] Cu_2O ,^[62] SnO_2 ,^[63] SiO_2 ,^[64] nanocząstek magnetycznych^[65, 66] i kropek kwantowych.^[67]

W niniejszym wynalazku w celu stabilizacji powierzchni ZnO NPs zastosowano nierozpatrywane jak do tej pory w tym kontekście ligandy organiczne o charakterze jonów obojnaczych, tj. związki zawierające odseparowane fragmenty o ładunku dodatnim i ujemnym często klasyfikowane jako surfaktanty

jonowe.^[1,2] Obecnie jedynie długołańcuchowe surfaktanty są wykorzystywane w procesie syntezy nanostruktur ZnO zarówno z prekursorów nieorganicznych,^[68] jak i metaloorganicznych^[24-26] oraz w metodach fizycznych (np. w metodzie ablacji laserowej^[69]). Przykładowo zastosowanie w metodzie zol-żel kationowego surfaktantu CTAB (tj. bromek heksadecylotrimetyloamoniowy) w różnych proporcjach względem octanu cynku pozwala na kontrolę rozmiaru otrzymywanych nanocząstek (tj. wzrost stężenia CTAB prowadzi do zmniejszenia wymiarów nanocząstek). Dodatek CTAB lub innych surfaktantów, jak np. SDS i PVP, pozwala również na otrzymywanie nanostruktur ZnO o zróżnicowanej morfologii, tj. nanorurek lub nanoprętów.^[70]

Związki krótkołańcuchowe takie jak np. betaina, sulfobetaina i fosfocholina wykorzystywane były tylko w roli związków stabilizujących wodne roztwory koloidalne różnych typów nanocząstek.^[71] Przykładowo, betainę wykorzystano do post-syntetycznej funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek tlenku grafenu poprzez interakcje z wolnymi grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni tych nanocząstek.^[72] W innej pracy betainę wykorzystano bezpośrednio w procesie syntezy nanocząstek Mg(OH)₂ jako hydrofobowe ligandy stabilizujące. Otrzymane w ten sposób biocydowe nanocząstki wykazywały morfologię warstwową (~100 nm), a hydrofilowa otoczka organiczna znacząco poprawiła ich biodostępność.^[73] Niskocząsteczkowe betainy i sulfobetainy występują także jako monomery w polimerowych otoczkach stabilizujących nanocząstki przeciwdziałając m.in. adsorpcji białek (*ang. protein corona*) na powierzchni rdzenia CdSe/CdS/ZnS QDs,^[74] czy hamując odpowiedź immunologiczną analogiczną do tej indukowanej przez polimery na bazie poli(tlenku etylenu).^[75] Z kolei dodatek prostej sulfobetainy (tj. SB3C16) już na etapie syntezy nanocząstek Cu₂O wpływa na ich stopień krystaliczności.^[76] Dodatkowo pochodne sulfobetainy z przyłączoną odpowiednią grupą funkcyjną do aminowego końca cząsteczki są wykorzystywane do pokrywania powierzchni gotowych nanocząstek pozostawiając wolną terminalną grupę -SO₃⁻.^[77, 78] Kolejną grupą związków niskocząsteczkowych wymienioną wyżej są fosfocholiny. O ile same cząsteczki fosfocholinowe nie są często wykorzystywane w syntezie lub modyfikacji powierzchni nanomateriałów, o tyle istnieją liczne doniesienia na temat fosfolipidów, zawierających ugrupowanie fosfocholinowe, które może oddziaływać z powierzchnią różnorodnych nanomateriałów.^[79,80]

Ze względu na fakt, że właściwości ZnO silnie zależą od sposobu jego wytwarzania, wciąż poszukuje się efektywnych metod syntezy nanokrystalicznego tlenku cynku o zadanych właściwościach i parametrach fizykochemicznych oraz odpowiednio dobranej warstwie stabilizującej, która będzie warunkować doskonałą stabilność koloidalną układu zarówno w rozpuszczalnikach organicznych, jak i w środowisku wodnym. Równie ważne jest, by opracowane technologie charakteryzowały się wysoką powtarzalnością, odtwarzalnością i prostotą syntezy.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku typu *charged nanoparticles*^[81] (z ang. nanocząstek naładowanych) stabilizowanych przez warstwę organiczną obdarzoną dodatkowym ładunkiem dodatnim (nanocząstki kationowe) lub ujemnym (nanocząstki anionowe), w którym mieszaninę zawierającą prekursor cynkoorganiczny oraz ligand organiczny o charakterze jonu obojnego (S) w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym poddaje się działaniu czynnika utleniającego, przy czym jako prekursor cynkoorganiczny stosuje się związek dialkilo- lub diarylocynkowy o wzorze R₂Zn, w którym R oznacza liniową, rozgałęzioną lub cykliczną grupę alkilową C1-C10 lub liniową, rozgałęzioną lub cykliczną grupę alkenylową C1-C10, grupę benzyłową, grupę fenyłową, grupę mezytylową, w których dowolny atom wodoru może być podstawiony atomem fluoru, chloru, bromu lub jodu; S oznacza dwufunkcyjne neutralne ligandy organiczne zawierające dwa odseparowane fragmenty o przeciwnych ładunkach jednostkowych, tj. dodatnim i ujemnym należące do grupy betain, sulfobetain, pochodnych choliny i aminokwasów, perfluorowane pochodne tych związków, lub mieszaniny tych związków; a jako czynnik utleniający stosuje się powietrze atmosferyczne, tlen, wodę i ich mieszaniny.

Korzystnie stosuje się równomolowe i nierównomolowe mieszaniny związków R₂Zn i S.

Korzystnie, jako ligandy S stosuje się jony obojne, w których jednostkowy ładunek dodatni jest zlokalizowany na atomie azotu (N), fosforu (P) lub siarki (S), a jednostkowy ładunek ujemny stanowi grupa COO⁻, SO₃⁻, PO₄²⁻ lub OH⁻.

Korzystnie jako S stosuje się betainę, L-karnitynę, N-dodecylo-N,N-(dimetyloamoni)butanian, 3-(1-pirydino)-1-propanosulfonian, 3-(N,N-dimetyloktetyloamoni)propanosulfonian i chlorek choliny.

Korzystnie, jako ligandy S stosuje się związki achiralne lub optycznie czynne.

Korzystnie, za pomocą sposobu według wynalazku wytwarza się nanocząstki tlenku cynku stabilizowane otoczką organiczną utworzoną z co najmniej jednego liganda organicznego, korzystnie z dwóch lub więcej ligandów organicznych wybranych spośród S, gdzie S jest takie jak określono powyżej.

Korzystnie, wytwarza się nanocząstki tlenku cynku o średnicy mniejszej lub równej 10 nm.

Korzystnie, otrzymaną mieszaninę reakcyjną zawierającą prekursor cynkoorganiczny i ligand organiczny S pozostawia się przed poddaniem działaniu czynnika utleniającego w atmosferze gazu objętego na okres od 0 minut do 48 godzin w temperaturze od -78°C do 40°C .

Korzystnie, jako związek dialkilo- lub diarylocynkowy stosuje się roztwór tego związku w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym.

Korzystnie, związek dialkilocynkowy jest wybrany z grupy obejmującej dietylocynk, dimetylocynk, di-*izo*-propylocynk, di-*tert*-butylocynk, dicyklopentylocynk, dicykloheksylocynk i dicyklopentadienylocynk.

Korzystnie, związek diarylocynkowy jest wybrany z grupy obejmującej difenylocynk i di-pentafluorocynk.

Korzystnie, jako związek dialkilo- lub diarylocynkowy stosuje się związek należący do kategorii czystości od czystości technicznej 90–99% do czystości spektralnej 99,999–99,9999%.

Korzystnie, sposób według wynalazku przeprowadza się w temperaturze w zakresie od -78°C do 70°C , korzystniej w zakresie od -78°C do 40°C .

Korzystnie, sposób według wynalazku przeprowadza się przez czas od 24 do 168 godzin.

Korzystnie, jako aprotyczny rozpuszczalnik organiczny stosuje się rozpuszczalnik bezwodny lub zawierający wodę.

Korzystnie, stężenie wody w rozpuszczalniku jest mniejsze niż 0,5%.

Korzystnie, aprotyczny rozpuszczalnik organiczny jest wybrany z grupy obejmującej tetrahydrofuran, toluen, ksylen, benzen, dimetylosulfotlenek, dichlorometan, dioksan, chloroform, heksan, aceton, eter dietylowy i ich mieszaniny.

Korzystnie, stężenie molowe prekursora cynkoorganicznego w mieszaninie reakcyjnej wynosi w zakresie od 0,01 mol/l do 0,5 mol/l.

Korzystnie, w celu otrzymania wysokiej jakości materiału sposób według wynalazku obejmuje dodatkowo co najmniej jeden etap przemywania wytworzonych nanocząstek tlenku cynku za pomocą rozpuszczalnika organicznego w celu odmycia nadmiarowego liganda organicznego, korzystniej etap przemywania przeprowadza się dwukrotnie.

Korzystnie, rozpuszczalnik organiczny do przemywania jest wybrany z grupy obejmującej heksan, etanol, metanol, aceton, toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dichlorometan i ich mieszaniny.

Przedmiotem wynalazku są również nanocząstki tlenku cynku wytworzone sposobem według wynalazku.

Korzystnie, nanocząstki tlenku cynku są stabilizowane otoczką organiczną obdarzoną ładunkiem dodatnim lub ujemnym.

Korzystniej, otoczka organiczna jest utworzona z co najmniej jednego liganda organicznego wybranego spośród S, przy czym S oznacza dwufunkcyjne neutralne ligandy organiczne zawierające dwa odseparowane fragmenty o przeciwnych ładunkach jednostkowych, tj. dodatnim i ujemnym należące do grupy betain, sulfobetain, pochodnych choliny i aminokwasów, perfluorowane pochodne tych związków, lub mieszaniny tych związków.

Jeszcze korzystniej, ligandy S oznaczają jony obojętne, w których jednostkowy ładunek dodatni jest zlokalizowany na atomie azotu, fosforu lub siarki, a jednostkowy ładunek ujemny stanowi grupa COO^- , SO_3^- , PO_4^{2-} lub OH^- .

Najkorzystniej, jako S stosuje się betainę, L-karnitynę, N-dodecylo-N,N-(dimetyloammonio)butanian, 3-(1-pirydyno)-1-propanosulfonian, 3-(N,N-dimetyloktylammonio)propanosulfonian i chlorek choliny.

Korzystnie, ligandy S są wybrane spośród związków achiralnych lub optycznie czynnych.

Korzystnie, otoczka organiczna jest utworzona z dwóch lub więcej ligandów organicznych wybranych spośród S, gdzie S są takie jak określono powyżej.

Korzystnie, średnica nanocząstek tlenku cynku jest mniejsza lub równa 10 nm.

Za pomocą sposobu według wynalazku wytwarza się nanocząstki tlenku cynku stabilizowane przez warstwę organiczną obdarzoną dodatkowym ładunkiem dodatnim lub ujemnym zbudowaną z ligandów typu S lub ich mieszanin, charakteryzujące się wysokim stopniem czystości i krystaliczności, stabilnością, jednorodnością pod względem kształtu i rozmiaru. Zastosowanie nierozważanych jak dotąd organicznych jonów obojętnych pozwoliło na rozwiązanie problemów występujących w przypadku

sposobów opisanych w stanie techniki. Dodatkowo pozwala to na ściśle powiązanie właściwości otrzymywanych nanocząstek z ich budową oraz w sposób znaczący ułatwia projektowanie nowych nanomateriałów o zdefiniowanej budowie i pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi oraz rozpuszczalności i/lub stabilności w wybranych mediach. Sposób według wynalazku otwiera nowe możliwości w projektowaniu i syntezie nowych nanomateriałów funkcjonalnych opartych na ZnO.

Wyniki badań nanocząstek tlenku cynku otrzymanych za pomocą sposobu według wynalazku są przedstawione na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia dyfraktogram ZnO(LK-1) NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 1).

Fig. 2(a–b) przedstawia mikrografie TEM wykonane dla ZnO(LK-1) NPs, a Fig. 1(c) rozkład wielkości tych nanocząstek; oznaczenia stosowane na rysunku: *n* – liczba zliczeń, *d* – średnica rdzenia NPs (Przykład 1).

Fig. 3 przedstawia widmo IR nanocząstek ZnO(LK-1) (Przykład 1).

Fig. 4(a) przedstawia zdjęcie roztworu koloidalnego ZnO(LK-1) NPs w metanolu, a

Fig. 4(b) widma absorpcji i emisji otrzymanego układu (Przykład 1).

Fig. 5 przedstawia zdjęcie stabilnych roztworów koloidalnych i dyspersji ZnO(LK-2) NPs w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie (Przykład 2).

Fig. 6 widma absorpcji i emisji ZnO(LK-2) NPs (Przykład 2).

Fig. 7 przedstawia widmo IR nanocząstek ZnO(LK-2) (Przykład 2).

Fig. 8 przedstawia dyfraktogram ZnO(LK-3) NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 3).

Fig. 9 przedstawia zdjęcie stabilnych roztworów koloidalnych ZnO(LK-3) NPs w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie (Przykład 3).

Fig. 10 przedstawia średnicę solwodynamiczną układu ZnO(LK-3) NPs wyznaczoną metodą DLS na podstawie (a) *I*_{nt} – intensywności światła rozproszonego, (b) *V* – objętości fazy rozpraszającej, (c) *n* – liczby cząstek fazy rozpraszającej oraz (d) korelogram (Przykład 3).

Fig. 11 widma absorpcji i emisji ZnO(LK-3) NPs (Przykład 3).

Fig. 12 przedstawia dyfraktogram ZnO(LK-4) NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 4).

Fig. 13(a-b) przedstawia mikrografie TEM wykonane dla ZnO(LK-4) NPs, a Fig. 1(c) rozkład wielkości tych nanocząstek; oznaczenia stosowane na rysunku: *n* – liczba zliczeń, *d* – średnica rdzenia NPs (Przykład 4).

Fig. 14 przedstawia zdjęcie ZnO(LK-4) NPs zdyspergowanych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie (Przykład 4).

Fig. 15 przedstawia średnicę solwodynamiczną układu ZnO(LK-4) NPs wyznaczoną metodą DLS na podstawie (a) *I*_{nt} – intensywności światła rozproszonego, (b) *V* – objętości fazy rozpraszającej, (c) *n* – liczby cząstek fazy rozpraszającej oraz (d) korelogram (Przykład 4).

Fig. 16 przedstawia krzywe TG (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) zarejestrowane dla układu ZnOLK-(4) w przepływie powietrza syntetycznego (Przykład 4).

Fig. 17 przedstawia dyfraktogram ZnO(LK-5) NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 5).

Fig. 18 przedstawia zdjęcie stabilnych roztworów koloidalnych i dyspersji ZnO(LK-5) NPs w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie (Przykład 5).

Fig. 19 widma absorpcji i emisji ZnO(LK-5) NPs (Przykład 5).

Fig. 20(a-b) przedstawia mikrografie TEM wykonane dla ZnO(LK-6) NPs, a Fig. 1 (c) rozkład wielkości tych nanocząstek; oznaczenia stosowane na rysunku: *n* – liczba zliczeń, *d* – średnica rdzenia NPs (Przykład 6).

Fig. 21 przedstawia średnicę solwodynamiczną układu ZnO(LK-6) NPs wyznaczoną metodą DLS na podstawie (a) *I*_{nt} – intensywności światła rozproszonego, (b) *V* – objętości fazy rozpraszającej, (c) *n* – liczby cząstek fazy rozpraszającej oraz (d) korelogram (Przykład 6).

Fig. 22 widma absorpcji i emisji ZnO(LK-6) NPs (Przykład 6).

Fig. 23 przedstawia widmo IR nanocząstek ZnO(LK-6) (Przykład 6).

Fig. 24 przedstawia krzywe TG (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) zarejestrowane dla układu ZnO(LK-6) w przepływie powietrza syntetycznego (Przykład 6).

Fig. 25 przedstawia zdjęcie stabilnych roztworów koloidalnych i dyspersji ZnO(LK-6) NPs w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie (Przykład 6).

Fig. 26 widma absorpcji i emisji ZnO(LK-7) NPs (Przykład 7).

Fig. 27 przedstawia średnicę solwodynamiczną układu ZnO(LK-7) NPs wyznaczoną metodą DLS na podstawie (a) *I*_{nt} – intensywności światła rozproszonego, (b) *V* – objętości fazy rozpraszającej, (c) *n* – liczby cząstek fazy rozpraszającej oraz (d) korelogram (Przykład 7).

Fig. 28 przedstawia widmo IR nanocząstek ZnO(LK-7) (Przykład 7).

Fig. 29 przedstawia dyfraktogram ZnO(LK-8) NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 8).

Fig. 30 przedstawia krzywe TG (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) zarejestrowane dla układu ZnO(LK-9) w przepływie powietrza syntetycznego (Przykład 9).

Fig. 31 przedstawia widmo IR nanocząstek ZnO(LK-9) (Przykład 9).

Fig. 32 przedstawia średnicę solwodynamiczną układu ZnO(LK-10) NPs wyznaczoną metodą DLS na podstawie (a) Int. – intensywności światła rozproszonego, (b) V – objętości fazy rozpraszającej, (c) n – liczby cząstek fazy rozpraszającej oraz (d) korelogram (Przykład 10).

Fig. 33 przedstawia widmo IR nanocząstek ZnO(LK-10) (Przykład 10).

Fig. 34 przedstawia zdjęcie stabilnych roztworów koloidalnych i dyspersji ZnO(LK-10) NPs w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie (Przykład 10).

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

W przykładach korzystano z bezwodnych rozpuszczalników wstępnie suszonych nad sitami molekularnymi, wygrzewanych ze stopem potasowo-sodowym, a następnie destylowanych w atmosferze suchego i odtlenionego gazu obojętnego lub oczyszczanych w układzie do oczyszczania rozpuszczalników (*ang. solvent purification system, SPS*), które w zależności od warunków oczyszczania mogły zawierać nieznaczną tj. nieprzekraczającą 0,5% ilość wody. We wszystkich przykładach używano komercyjnie dostępne związki dialkilo- lub diarylocynkowe o czystości zadeklarowanej przez producenta jako czystość techniczna (90–99%) lub wyższa, np. czystość spektralna (99,999–99,9999%) oraz naczynia Schlenka o pojemności 100–150 cm³. Stosowany w poniższych przykładach termin temperatura otoczenia oznacza temperaturę w zakresie od 10°C do 30°C, a temperatura pokojowa oznacza temperaturę w zakresie od 22°C do 27°C. Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą szerokiej gamy technik analitycznych, takich jak: transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), proszkowa dyfraktometria rentgenowska (PXRD), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), termogravimetria (TGA), dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) oraz spektrofotometria (UV-Vis) i spektrofluorymetria (PL).

Stosowany w całym opisie skrót ZnO NPs oznacza nanocząstki tlenku cynku, natomiast termin cząsteczka stosowany w kontekście organicznej warstwy stabilizującej oznacza zarówno formę neutralną, jon obojętny, jak również kation lub anion organiczny będący pochodną stosowanego w procesie syntezy związku organicznego. Dodatkowo termin jon obojętny (zwitterjon) oznacza cząsteczkę zawierającą równą liczbę grup zjonizowanych o przeciwnych ładunkach, która nie jest naładowana dodatnio ani ujemnie.

Przykład 1

Otrzymywanie ZnO NPs z Et₂Zn i betainy w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 117 mg (1 mmol) N,N,N-trimetyloglicyny (tj. betainy o wzorze (CH₃)₃N⁺CH₂CO₂⁻) lub 135 mg (1 mmol) dowolnej monofluorowanej pochodnej betainy w 5 ml bezwodnego THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C. Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono Et₂Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie, 1 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono do samorzutnego ogrzania do temperatury otoczenia i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 24 godziny (produkt o analogicznych właściwościach można również otrzymać mieszając reagenty w temperaturze otoczenia). Następnie układ reakcyjny poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres ok. 7 dni w temperaturze otoczenia. Otrzymano białą zawiesinę, a produkt reakcji wyizolowano za pomocą heksanu (ok. 10 ml), zdekantowano i poddano procesowi oczyszczania przemijając 2-krotnie niewielkimi porcjami metanolu (lub mieszaniną metanol/acetone), a następnie osuszone. Na podstawie PXRD produkt zidentyfikowano jako nanokrystaliczny ZnO (oznaczany dalej jako ZnO(LK-1) NPs) o strukturze wurcytowej (Fig. 1). Brak dodatkowych refleksów na dyfraktogramie wskazuje na dużą czystość otrzymanego produktu (Fig. 1), a rozmiar nanokrystalitów wyznaczony za pomocą równania Scherrer'a wynosi 4,91 ± 0,80 nm. Zdjęcia TEM otrzymanych nanocząstek ZnO zaprezentowano na Fig. 2. Na mikrografiach widoczne są quasi-sferyczne nanostruktury ZnO o rozmiarze rzędu kilku nanometrów i o średniej wielkości rdzenia równej 6,70 ± 0,60 nm (Fig. 2). Na podstawie analizy FTIR potwierdzono obecność na powierzchni ZnO(LK-1) NPs otoczki organicznej zbudowanej z cząsteczek betainy (Fig. 3). Otrzymane według powyższej metody ZnO(LK-1) NPs tworzą stabilne zawiesiny w rozpuszczalnikach organicznych (takich jak metanol, etanol, DMSO) i w wodzie oraz np. w buforze fosforanowym o pH = 7. Badania DLS wykazały, że średnica solwodynamiczna ZnO(LK-1) NPs obecnych

w roztworze metanolem wynosi ok. 14,5 nm, a wartość zeta potencjału wynosi ok. $27,9 \pm 9,97$ mV, co wskazuje na wysoką stabilność koloidalną otrzymanego układu kationowego. Widma absorpcji i emisji ZnO NPs zdyspergowanych w metanolu ($\lambda_{\text{abs}} = 342$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 540$ nm) przedstawiono na Fig. 4. Produkt w postaci nanocząstek kationowych stabilizowanych betainą o analogicznych właściwościach fizykochemicznych można otrzymać stosując Et_2Zn o wysokim stopniu czystości (99,9998%).

Przykład 2

Otrzymywanie ZnO NPs z Me_2Zn i betainy w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym

W wyniku reakcji z zastosowaniem Me_2Zn (0,36 ml 2,80 M roztworu w heksanie, 1 mmol) prowadzonej zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 1 otrzymano nanokrystaliczny ZnO (oznaczany dalej jako ZnO(LK-2) NPs) o właściwościach fizykochemicznych zbliżonych do ZnO(LK-1) NPs i tworzących stabilne roztwory koloidalne w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie (Fig. 5). Widma absorpcji i emisji ZnO NPs zdyspergowanych w etanolu ($\lambda_{\text{abs}} = 334$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 523$ nm) przedstawiono na Fig. 6. Analiza FTIR potwierdziła obecność pasm odpowiadających drganiom wiązania Zn-O położonych przy 438 cm^{-1} oraz pasm charakterystycznych wskazujących na obecność organicznej otoczki stabilizującej złożonej z cząsteczek betainy (Fig. 7). Analogiczne wyniki uzyskano w przypadku stosowania innych związków dialkilocynkowych, takich jak di-*tert*-butylocynk, dicyklopentylcynk, dicykloheksylcynk lub dicyklopentadienylocynk. Dodatkowo, zastosowanie nierównomolowej mieszaniny wyjściowej również nie wpływa na zmianę właściwości fizykochemicznych otrzymywanych NPs.

Przykład 3

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku hydrolizy prekursora cynkoorganicznego w obecności betainy jako czynnika stabilizującego

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 117 mg (1 mmol) betainy ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$) w 5 ml bezwodnego THF (produkt o analogicznych właściwościach można uzyskać stosując w procesie syntezy eter dietylowy jako rozpuszczalnik organiczny lub dowolne mieszaniny THF/eter dietylowy). Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono Et_2Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie, 1 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono do samorzutnego ogrzania do temperatury otoczenia i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 24 godziny. Po tym czasie układ ponownie schłodzono do temperatury -78°C i dodano 54 μl (3 mmol) odgazowanej wody demineralizowanej. W wyniku reakcji (po ok. 24 h) otrzymano produkt w postaci białej zawiesiny, który wytrącono za pomocą heksanu (ok. 10 ml), zdekantowano i poddano procesowi oczyszczania przemywając 2-krotnie niewielkimi porcjami metanolu (lub mieszaniną metanol/acetone), a następnie osuszono. Wyniki uzyskane metodą PXRD (obecność i poszerzenie refleksów charakterystycznych dla wurcytowej fazy krystalicznej tlenku cynku, Fig. 8) jednoznacznie potwierdziły obecność w badanym materiale nanokrystalicznego ZnO (oznaczanego dalej jako ZnO(LK-3) NPs) o średnim rozmiarze nanokrystalitów równym $4,64 \pm 1,07$ nm. ZnO(LK-3) NPs tworzą stabilne roztwory koloidalne m.in. w alkoholowych rozpuszczalnikach organicznych (takich jak metanol, etanol), DMSO i w wodzie (Fig. 9). Średnia wielkość asocjatów obecnych np. w roztworze etanolem wynosi ok. 86,9 nm, a stosunkowo niski współczynnik polidispersji ($\text{Pdl} = 0,183$) wskazuje na wysokie podobieństwo oraz wąski rozkład wielkości średnicy solwodynamicznej otrzymanych nanostruktur (Fig. 10). Widma absorpcji i emisji ZnO NPs zdyspergowanych w etanolu ($\lambda_{\text{abs}} = 335$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 535$ nm) przedstawiono na Fig. 11. Produkt kationowy o analogicznych właściwościach można również otrzymać stosując 149 mg (1 mmol) chlorku choliny ($(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) lub równomolową mieszaninę betainy i chlorku choliny.

Przykład 4

Otrzymywanie ZnO NPs z Et_2Zn i N-dodecylo-N,N-(dimetyloamonio)butanianu w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 150 mg (0,5 mmol) N-dodecylo-N,N-(dimetyloamonio)butanianu (tj. DDMAB o wzorze $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-$) w 5 ml bezwodnego THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono Et_2Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie, 1 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono do samorzutnego ogrzania do temperatury otoczenia i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres ok. 5 dni w temperaturze otoczenia. Po tym czasie

otrzymano delikatnie opalizujący stabilny roztwór koloidalny wykazujący właściwości luminescencyjne ($\lambda_{\text{abs}} = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 492 \text{ nm}$). Produkt reakcji (oznaczany dalej jako ZnO(LK-4) NPs) wyizolowano i oczyszczono zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 1. Średnia wielkość nanokrystalitów obliczona na podstawie równania Scherrera wynosi $2,61 \pm 0,42 \text{ nm}$. Brak dodatkowych refleksów świadczy o wysokim stopniu czystości materiału (Fig. 12). Na mikrografiach widoczne są quasi-sferyczne nanostruktury ZnO o rozmiarze rzędu 3–5 nm (Fig. 13). Otrzymane według powyższej metody nanocząstki ZnO tworzą stabilne dyspersje w wielu rozpuszczalnikach organicznych (takich jak metanol, etanol, chloroform, dichlorometan, toluen, dimetyloformamid, aceton, dimetylosulfotlenek, tetrahydrofuran) (Fig. 14). Wynik badania DLS potwierdził wysoki stopień monodispersyjności nanocząstek w roztworze toluenowym ($\text{Pdl} = 0,129$) oraz pozwolił na wyznaczenie średnicy solwodynamicznej równej ok. 9,9 nm (Fig. 15). Wartość zeta potencjału zmierzona dla kationowych NPs zdyspergowanych w metanolu wynosi ok. 29,6 mV ($\pm 12,3 \text{ mV}$). Obecność otoczki organicznej potwierdzono metodami FTIR oraz TGA (Fig. 16). Analogiczne wyniki uzyskano w przypadku stosowania innych związków dialkilocynkowych, takich jak dimetylocynk i di-*tert*-butylocynk.

Przykład 5

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku hydrolizy prekursora cynkoorganicznego oraz w obecności DDMAB jako czynnika stabilizującego

Stosując 0,5 mmol N-dodecylo-N,N-(dimetyloamonio)butanianu, 1 mmol Et_2Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie), 3 mmol (54 μl) odgazowanej wody demineralizowanej oraz postępując zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 3 otrzymano nanokrystaliczny ZnO (oznaczany dalej jako ZnO(LK-5) NPs) o właściwościach fizykochemicznych zbliżonych do ZnO(LK-4) NPs. Na podstawie PXRD (Fig. 17) potwierdzono wurcytową strukturę ZnO NPs o wielkości rdzenia równej $5,05 \pm 1,26 \text{ nm}$. Brak dodatkowych refleksów na dyfraktogramie świadczy o zadowalającym stopniu czystości próbki. ZnO(LK-5) NPs tworzą stabilne roztwory koloidalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych (takich jak metanol, etanol, chloroform, dichlorometan, toluen, dimetyloformamid, aceton, dimetylosulfotlenek, tetrahydrofuran) (Fig. 18). Otrzymane ZnO NPs charakteryzują się występowaniem dobrze wykształconego pasma absorpcji z maksimum położonym przy długości fali $\lambda_{\text{abs}} = 334 \text{ nm}$ oraz stosunkowo szerokim pasmem emisji z maksimum w zakresie światła widzialnego ($\lambda_{\text{em}} = 533 \text{ nm}$, Fig. 19).

Przykład 6

Otrzymywanie ZnO NPs z Et_2Zn i L-karnityny w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 161 mg (1 mmol) 3-hydroksy-4-(trimetyloamonio)butanianu (tj. L-karnityny o wzorze $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2^-$) w 5 ml THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono Et_2Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie, 1 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono do samorzutnego ogrzania do temperatury otoczenia i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres ok. 4–7 dni w temperaturze otoczenia. Produkt reakcji oczyszczono zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 1 i na podstawie PXRD zidentyfikowano jako nanokrystaliczny tlenek cynku (oznaczany dalej jako ZnO(LK-6) NPs). Mikrografie TEM przedstawiają quasi-sferyczne nanostruktury ZnO o rozmiarach rzędu kilku nanometrów (Fig. 20). Wynik badania DLS w MeOH potwierdził monodispersyjność badanego układu ($\text{Pdl} = 0,178$; zeta potencjał $17,9 \text{ mV} \pm 10,6 \text{ mV}$), a zmierzona średnica solwodynamiczna jest równa 12,2 nm (Fig. 21). Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO(LK-6) NPs w MeOH przedstawiono na Fig. 22. ZnO NPs wykazują absorpcję z maksimum położonym przy $\lambda_{\text{abs}} = 330 \text{ nm}$ oraz pasmo emisyjne charakterystyczne dla ZnO położone przy $\lambda_{\text{em}} = 521 \text{ nm}$ (Fig. 22). Analiza FTIR oraz TG potwierdziły obecność na powierzchni nanokrystalicznego ZnO warstwy organicznej złożonej z cząsteczek L-karnityny (Fig. 23 i Fig. 24) przyłączonych do powierzchni rdzenia. Otrzymane według powyższej metody nanocząstki ZnO tworzą stabilne roztwory koloidalne lub dyspersje w m.in. metanolu, etanolu, DMF i w DMSO (Fig. 25). Analogiczne wyniki uzyskano w przypadku stosowania związków diarylocynkowych, takich jak difenylocynk i dipentafluorocynk.

Przykład 7

Otrzymywanie ZnO NPs z Me_2Zn i L-karnityny w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym

W wyniku reakcji z zastosowaniem Me_2Zn (0,36 ml 2,80 M roztworu w heksanie, 1 mmol) prowadzonej zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 6 otrzymano nanokrystaliczny ZnO (oznaczany dalej

jako ZnO(LK-7) NPs) o właściwościach fizykochemicznych zbliżonych do ZnO(LK-6) NPs. Widma absorpcji i emisji ZnO(LK-7) NPs zdyspergowanych w metanolu ($\lambda_{\text{abs}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$) przedstawiono na Fig. 26. Badania metodą DLS wykazały, że średnica solwodynamiczna nanocząstek ZnO(LK-7) wynosi 15,5 nm, a niski stopień polidispersji ($\text{Pdl} = 0,175$) i potencjał zeta równy $30,8 \pm 17,3 \text{ mV}$ wskazuje na wąski rozkład wielkości i wysoką stabilność koloidalną otrzymanego produktu (Fig. 27). Analiza FTIR potwierdziła obecność na powierzchni nanokrystalicznego ZnO warstwy organicznej złożonej z cząsteczek L-karnityny (Fig. 28). Obecność pasm $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ położonych odpowiednio przy 1572 i 1392 cm^{-1} ($\Delta\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$) wskazuje na obecność monoanionowych form liganda karboksylanowego pełniących funkcję mostkującą i związanych z powierzchnią rdzenia ZnO(LK-7) NPs m.in. na sposób μ_2 .

Przykład 8

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku hydrolizy prekursora cynkoorganicznego oraz w obecności L-karnityny jako czynnika stabilizującego

Stosując 1 mmol L-karnityny, 1 mmol Et_2Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie), 3 mmol (54 μl) odgazowanej wody demineralizowanej oraz postępując zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 3 otrzymano nanokrystaliczny ZnO (oznaczany dalej jako ZnO(LK-8) NPs) o właściwościach fizykochemicznych zbliżonych do ZnO(LK-4) NPs. Na podstawie PXRD (Fig. 29) potwierdzono wurcytową strukturę ZnO NPs o wielkości rdzenia równej $6,05 \pm 1,42 \text{ nm}$. Brak dodatkowych refleksów na dyfraktoqramie świadczy o wysokim stopniu czystości próbki. Otrzymane ZnO NPs charakteryzują się występowaniem dobrze wykształconego pasma z maksimum absorpcji przy długości fali $\lambda = 351 \text{ nm}$ oraz stosunkowo szerokim pasmem emisji z maksimum położonym w zakresie światła widzialnego $\lambda_{\text{em}} 555 \text{ nm}$.

Przykład 9

Otrzymywanie ZnO NPs z Et_2Zn i 3-(1-pirydino)-1-propanosulfonianu w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 100 mg (0,5 mmol) 3-(1-pirydino)-1-propanosulfonianu (tj. NDSB-201 o wzorze $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$) w 5 ml bezwodnego THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono Et_2Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie, 1 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono do samorzutnego ogrzania do temperatury otoczenia i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 7 dni w temperaturze otoczenia. Produkt poddano procesowi oczyszczania zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 1. Na podstawie PXRD potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO NPs (oznaczany dalej jako ZnO(LK-9) NPs, a dokładna analiza wskazała, że luminescencyjne NPs ($\lambda_{\text{abs}} = 345 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 528 \text{ nm}$) mają dość regularny kształt o średniej wielkości ok. $3,77 \pm 0,99 \text{ nm}$. Na profilu TGA przedstawionym na Fig. 30 widoczne są trzy główne ubytki masy z maksymalną prędkością rozkładu przy 96°C , 266°C i 533°C , a proces dekompozycji termicznej kończy się w temperaturze $\sim 650^\circ\text{C}$ z całkowitą utratą masy wynoszącą 59%. Analiza FTIR potwierdziła obecność organicznej warstwy stabilizującej obdarzonej dodatkowym ładunkiem dodatnim zbudowanej z cząsteczek 3-(1-pirydino)-1-propanosulfonianu związanych na powierzchni ZnO(LK-9) NPs (Fig. 31). Analogiczne wyniki można również uzyskać stosując wodę jako źródło tlenu w procesie transformacji do ZnO NPs (analogicznie do procedury przedstawionej w Przykładzie 3). W tym przypadku zarówno średnia wielkości rdzenia (tj. $3,41 \pm 0,56 \text{ nm}$) otrzymanych NPs jak i ich właściwości luminescencyjne ($\lambda_{\text{abs}} = 352 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 547 \text{ nm}$) są bardzo zbliżone do właściwości ZnO(LK-9) NPs.

Przykład 10.

Otrzymywanie ZnO NPs z mieszaniny Et_2Zn i 3-(N,N-dimetyloktylamonio)propanosulfonianu w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 140 mg (0,5 mmol) 3-(N,N-dimetyloktylamonio)propanosulfonianu (tj. reprezentanta grupy sulfobetain SB-8 o wzorze $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_7\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$) w 5 ml THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono Et_2Zn (0,41 ml 2,42 M roztworu w heksanie, 1 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono do samorzutnego ogrzania do temperatury otoczenia i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną pod-

dano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 6 dni w temperaturze otoczenia. Produkt reakcji wykazujący właściwości luminescencyjne (oznaczany dalej jako ZnO(LK-10) NPs) wyizolowano i oczyszczono zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 1. Na podstawie PXRD potwierdzono nanokrystaliczną (średni rozmiar krystalitów $6,50 \pm 2,29$ nm), wurcytową strukturę ZnO NPs. Badania metodą DLS wykazały, że średnica solwodynamiczną nanocząstek ZnO(LK-10) w metanolu wynosi 53,25 nm (Fig. 32), a niski stopień polidispersji ($PdI = 0,146$) wskazuje na wąski rozkład wielkości i wysoką stabilność koloidalną otrzymanego produktu. Dodatkowo występowanie na powierzchni ZnO stabilnej i silnie związanej kationowej warstwy stabilizującej zbudowanej z ligandów sulfonianowych potwierdzono metodą FTIR (Fig. 33). ZnO(LK-10) NPs tworzą roztwory koloidalne lub stabilne dyspersje w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak m.in.: metanol, etanol, DMSO i DMF (Fig. 34).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku, w którym mieszaninę zawierającą prekursor cynkoorganiczny oraz ligand organiczny w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym poddaje się działaniu czynnika utleniającego,
znamienny tym, że obejmuje następujące etapy:
 - a) sporządza się mieszaninę ligandu organicznego w rozpuszczalniku aprotycznym, po czym schładza się mieszaninę do temp -78°C ;
 - b) dodaje się w atmosferze gazu obojętnego prekursor cynkoorganiczny;
 - c) ogrzewa się mieszaninę do temp. pokojowej, po czym prowadzi się reakcję przez czas od 0 do 48 h;
 - d) poddaje się mieszaninę działaniu czynnika utleniającego;
 - e) wydziela się osad i co najmniej raz przemywa się go rozpuszczalnikiem organicznym; przy czym jako prekursor cynkoorganiczny stosuje się związek dialkilo- lub diarylocynkowy o wzorze R_2Zn , w którym R oznacza liniową, rozgałęzioną lub cykliczną grupę alkilową C1-C10 lub liniową, rozgałęzioną lub cykliczną grupę alkenylową C1-C10, grupę benzylową, grupę fenyłową, grupę mezytyłową, w których dowolny atom wodoru może być podstawiony atomem fluoru, chloru, bromu lub jodu;
a jako ligand organiczny stosuje się dwufunkcyjne neutralne ligandy organiczne wybrane spośród grupy obejmującej betainę, L-karnitynę, N-dodecylo-N,N-(dimetyloamonio)butanian, 3-(1-pirydino)-1-propanosulfonian, 3-(N,N-dimetyloktyleamonio)propanosulfonian, chlorek choliny, ich perfluorowanych analogi i mieszaniny,
a jako czynnik utleniający stosuje się powietrze atmosferyczne, tlen, wodę i ich mieszaniny,
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że ligandem organicznym jest związek achiralny lub optycznie czynny.
3. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik aprotyczny w etapie a) wybrany jest spośród grupy obejmującej tetrahydrofuran, toluen, ksylen, benzen, dimetylosulfotlenek, dichlorometan, dioksan, chloroform, heksan, aceton, eter dietylowy i ich mieszaniny.
4. Sposób wg dowolnego z zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik aprotyczny jest bezwodnym rozpuszczalnikiem aprotycznym.
5. Sposób wg dowolnego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik aprotyczny zawiera nie więcej niż 0,5% wody.
6. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie b) prekursorem cynkoorganicznym jest dialkilo- lub diarylocynk o czystości od czystości technicznej 90–99% do czystości spektralnej 99,999–99,9999%.
7. Sposób wg zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że w etapie b) prekursor cynkoorganiczny jest wybrany z grupy obejmującej dimetylocynk, dietylocynk, di-izo-propylocynk, di-tert-butylocynk, dicyklopentylocynk, dicykloheksylocynk, dicyklopentadienylocynk, difenylocynk i di-pentafluorocynk.
8. Sposób wg dowolnego z zastrz. od 1 do 7, **znamienny tym**, że w etapie b) po dodaniu prekursora cynkoorganicznego, jego stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosi od 0,01 mol/l do 0,5 mol/l.

9. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek ligandu organicznego do prekursora cynkoorganicznego jest równomolowy lub nierównomolowy.
10. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie c) reakcję prowadzi się w temp. od -78°C do 40°C .
11. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie d) ekspozycja na działanie czynnika utleniającego trwa od 24 h do 168 godzin.
12. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie e) rozpuszczalnik organiczny wybrany jest z grupy obejmującej heksan, etanol, metanol, aceton, toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dichlorometan i ich mieszaniny.
13. Nanocząstki tlenku cynku zawierające otoczkę organiczną wytworzone sposobem określonym w którymkolwiek z zastrz. od 1 do 12.
14. Nanocząstki wg zastrz. 13, **znamiennie tym**, że nanocząstki tlenku cynku są nanocząstkami typu naładowanego.
15. Nanocząstki wg dowolnego z zastrz. od 13 do 14, **znamiennie tym**, że otoczkę organiczną stanowi co najmniej jeden ligand organiczny wybrane spośród grupy obejmującej betainę, L-karnitynę, N-dodecylo-N,N-(dimetyloamonio)butanian, 3-(1-pirydino)-1-propanosulfonian, 3-(N,N-dimetyloktylamonio)propanosulfonian, chlorku choliny, ich perfluorowanych analogów i mieszanin.
16. Nanocząstki wg dowolnego z zastrz. od 13 do 15, **znamiennie tym**, że nanocząstki posiadają ładunek dodatni.
17. Nanocząstki wg dowolnego z zastrz. od 13 do 15, **znamiennie tym**, że nanocząstki posiadają ładunek ujemny.
18. Nanocząstki wg dowolnego z zastrz. od 13 do 17, **znamiennie tym**, że ich średnica jest mniejsza lub równa 10.

Literatura

- [1] Zieliński, R., *Surfaktanty: budowa, właściwości, zastosowania*. Wydawnictwo UEP, wyd. 3, 2017.
- [2] 20McNaught, A.D.; Wilkinson, A., *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*, S.J. Chalk (akt.). International Union of Pure and Applied Chemistry, wyd. 2, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997, DOI: 10.1351/goldbook.B00637, ISBN 0-9678550-9-8 (ang.).
- [3] Morkof, H.; Ozgiir, U., *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [4] Wang, Z. L., Nanostructures of zinc oxide. *Mater. Today*, 2004, 7, 26.
- [5] Xiong, H.-M., ZnO nanoparticles applied to bioimaging and drug delivery. *Adv. Mater.*, 2013, 25, 5329.
- [6] Matsuyama, K.; Ihsan, N.; Irie, K.; Mishima, K.; Okuyama, T.; Muto, H., Bioimaging application of highly luminescent silica-coated ZnO-nanoparticle quantum dots with biotin. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, 399, 19.
- [7] Król, A.; Pomastowski, P.; Rafińska, K.; Railean-Plugaru, V.; Buszewski, B., Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, 249, 37.
- [8] Smijs, T. G.; Pavel, S., Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol Sccecci Appl.*, 2011, 4, 95.
- [9] Marra, A.; Silvestre, C.; Duraccio, D.; Cimmino, S., Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2016, 88, 254.
- [10] Clausen, C. A.; Kartal, S. N.; Arango, R. A.; Green III, F., The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6, 427.
- [11] Shateri-Khalilabad, M.; Yazdanshenas, M. E., Bifunctionalization of cotton textiles by ZnO nanostructures: Antimicrobial activity and ultraviolet protection. *Text. Res. J.*, 2013, 83, 993.
- [12] Wan, Q.; Li, Q. H.; Chen, Y. I.; Wang, T. H.; He, X. L.; Li, J. P.; Lin, C. L., Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett*, 2004, 84, 3654.
- [13] Wang Z. L.; Song J., Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, 2006, 312, 242.

- [14] Zhang, P.; Wu, J.; Zhang, T.; Wang, Y.; Liu, D.; Chen, H.; Ji, L.; Chen, Z. D.; Li, S., Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1703737.
- [15] Prochowicz, D.; Tavakoli, M. M.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Jędrzejewska, M.; Trivedi, S.; Kumar, M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Graetzel, M.; Yadav, P., Suppressing recombination in perovskite solar cells via surface engineering of TiO₂ ETL. *Sol. Energy*, 2020, 197, 50.
- [16] Liu, D.; Kelly, T., Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature Photon*, 8, 133.
- [17] Spanhel, L.; Anderson, M. A., Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 2826.
- [18] Schindler, T.; Walter, J.; Peukert, W.; Segets, D.; Unruh T., In Situ Study on the Evolution of Multimodal Particle Size Distributions of ZnO Quantum Dots: Some General Rules for the Occurrence of Multimodalities. *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 15370.
- [19] Schindler, T.; Schmiele, M.; Schmutzler, T.; Kassar, T.; Segets, D.; Peukert, W.; Radulescu, A.; Kriele, A.; Gilles, R.; Unruh, T., A Combined SAXS/SANS Study for the in Situ Characterization of Ligand Shells on Small Nanoparticles: The Case of ZnO. *Langmuir* 2015, 31, 10130.
- [20] Jacobsson, T. J.; Viarbitskaya, S.; Mukhtar, E.; Edvinsson, T., A size dependent discontinuous decay rate for the exciton emission in ZnO quantum dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 13849.
- [21] Repp, S.; Weber, S.; Erdem, E., Defect Evolution of Nonstoichiometric ZnO Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 25124.
- [22] Layek, A.; Mishra, G.; Sharma, A.; Spasova, M.; Dhar, S.; Chowdhury, A.; Bandyopadhyaya, R., A Generalized Three-Stage Mechanism of ZnO Nanoparticle Formation in Homogeneous Liquid Medium. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 24757.
- [23] Voigt, M.; Klaumunzer, M.; Thiem, H.; Peukert, W., Detailed Analysis of the Growth Kinetics of ZnO Nanorods in Methanol. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 6243.
- [24] a) Monge, M.; Kahn, M. L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5321; b) Zgłoszenie patentowe US 2006/245998 A1.
- [25] Champouret, Y.; Coppel, Y.; Kahn, M. L., Evidence for Core Oxygen Dynamics and Exchange in Metal Oxide Nanocrystals from In Situ 170 MAS NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 16322.
- [26] Kahn, M. L.; Cardinal, T.; Bousquet, B.; Monge, M.; Jubera, V.; Chaudret, B., Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanorods Synthesized Using an Organometallic Method. *ChemPhysChem*, 2006, 7, 2392.
- [27] Orchard K. L.; Shaffer M. S. P.; Williams C. K., Organometallic Route to Surface-Modified ZnO Nanoparticles Suitable for In Situ Nanocomposite Synthesis: Bound Carboxylate Stoichiometry Controls Particle Size or Surface Coverage. *Chem. Mater.*, 2012, 24, 2443.
- [28] Brown, N. J.; Weiner, J.; Hellgardt, K.; Shaffer, M. S. P.; Williams, C. K., Phosphinate stabilised ZnO and Cu colloidal nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to methanol. *Chem. Commun.*, 2013, 49, 11074.
- [29] a) Lewiński, J.; Bojarski, E.; Bury, W.; Kościelski, M., P-383356, 2007; b) Lewiński, J.; Bury, W.; Kościelski, M.; Bojarski, E., P-383357, 2007; c) Lewiński, J.; Suwała, K.; Kubisiak, M., P-385938, 2008; d) Lewiński, J.; Suwała K., P-386289, 2008; e) Lewiński J.; Sokołowski, K.; Leszczyński M.; Zełga K., P-393834, 2011; f) Krupiński P.; Komowicz A.; Lewiński J., P-402624, 2013; g) Lewiński, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Jędrzejewska, M., WO 2020/231280 A1.
- [30] a) Paczesny, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Binkiewicz, I.; Wróbel, Z.; Wadowska, M.; Matula K.; Dziegielewska, I.; Pocięcha, D.; Smalc-Koziorowska, J.; Lewiński, J.; Holyst, R., Towards Organized Hybrid Nanomaterials at the air/water Interface Based on Liquid Crystal-ZnO Nanocrystals. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 16941; b) Paczesny, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Binkiewicz, I.; Wadowska, M.; Wróbel, Z.; Matula K.; Nogala W.; Lewiński, J.; Holyst, R., Photoactive Langmuir-Blodgett Freely Suspended and Free Standing Films of Carboxylate Ligand-Coated ZnO Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 13532; c) Grała, A.; Wolska-

- Pietkiewicz, M.; Danowski, W.; Wróbel, Z.; Grzonka, J.; Lewiński J., 'Clickable' ZnO nanocrystals: the superiority of a novel organometallic approach over the inorganic sol-gel procedure. *Chem. Commun.* 2016, 52, 7340; d) Wolska-Pietkiewicz, M.; Grala, A.; Justyniak, F.; Hryciuk D.; Jędrzejewska, M.; Grzonka J.; Kurzydłowski, K. J., Lewiński J., From well-defined alkylzinc phosphinates to quantum-sized ZnO nanocrystals. *Chem. Eur. J.*, 2017, 49, 11856; e) Chwojnowska E.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Grzonka J.; Lewiński J., An Organometallic Route to Chiroptically Active ZnO Nanocrystals. *Nanoscale*, 2017, 9, 14782; f) Wolska-Pietkiewicz, M.; Tokarska, K.; Grala A.; Wojewódzka A.; Chwojnowska E.; Grzonka J.; Cywiński, P.; Kruczała, K.; Sojka, Z.; Chudy M.; Lewiński, J., 'Safe-by-design' ligand coated-ZnO nanocrystals engineered by an organometallic approach: unique physicochemical properties and low toxicity toward lung cells. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 4033; g) Grala, A.; Wolska-Pietkiewicz M.; Wróbel, Z.; Ratajczyk, T.; Kuncewicz, J.; Lewiński J., Remarkable Water-Soluble ZnO Nanocrystals: From 'Click' Functionalization to Supramolecular Aggregation Enhanced Emission Phenomenon. *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2, 1104; h) Wolska-Pietkiewicz, M., Tokarska, K., Wojewódzka, A. Wójcik, K.; Chwojnowska, E.; Grzonka, J.; Cywiński, P. J.; Chudy, M.; Lewiński J., ZnO nanocrystals derived from organometallic approach: Delineating the role of organic ligand shell on physicochemical properties and nano-specific toxicity. *Sci. Rep.*, 2019, 9, 18071; i) Lee, D.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Badoni, S.; Grala, A.; Lewiński, J.; De Paëpe, G., Disclosing Interfaces of ZnO Nanocrystals Using Dynamic Nuclear Polarization: Sol-Gel versus Organometallic Approach. *Angew.Chem. Int.Ed.* 2019, 58, 17163.
- [31] Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf Z., The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.*, 2016, 3, 91.
- [32] Meulenkamp, E. A., Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 5566.
- [33] Kahn, M. L.; Monge, M.; Collière, V., Senocq, F., Maisonnat, A., Chaudret B., Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Adv. Funct. Mater.*, 15, 2005, 458.
- [34] Cieślak, A. M.; Pavliuk, M. V.; D'Amario, L.; Abdellah, M.; Sokołowski, K.; Rybińska, U.; Fernandes, D. L. A.; Leszczyński, M. K.; Mamedov, F.; El-Zhory, A. M.; Föhlinger, J.; Budinská, A.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Hammarström, L.; Lewiński, J.; Sá, J., Ultra long-lived electron-hole separation within water-soluble colloidal ZnO nanocrystals: Prospective applications for solar energy production. *Nano Energy*, 30, 2016, 187.
- [35] Cieślak, A. M.; Janeček, E.-R.; Sokołowski, K.; Ratajczyk, T.; Leszczyński, M. K.; Scherman, O. A.; Lewiński, J., Photo-induced interfacial electron transfer of ZnO nanocrystals to control supramolecular assembly in water. *Nanoscale*, 9, 42, 2017, 16128.
- [36] Lewiński, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Jędrzejewska, M., WO 2020/231280 A1.
- [37] Krupiński, P.; Kornowicz, A.; Sokołowski, K.; Cieślak, A. M.; Lewiński, J., Applying mechanochemistry for bottom-up synthesis and host-guest surface modification of semiconducting nanocrystals: A case of water-soluble β -cyclodextrin-coated zinc oxide. *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 7817.
- [38] Rinaldi, A.; Pea, M.; Notargiacomo, A.; Ferrone, E.; Garroni, S.; Pilloni, L.; Araneo, R., A Simple Ball Milling and Thermal Oxidation Method for Synthesis of ZnO Nanowires Decorated with Cubic ZnO₂ Nanoparticles. *Nanomaterials*, 2021, 11,1.
- [39] Wolska-Pietkiewicz, M.; Jędrzejewska, M.; Bojarski, E.; Lewiński, J., Sposób wytwarzania nanocząstek tlenowo-cynkowych, nanocząstki nadtlenu cynku otrzymane tym sposobem oraz ich zastosowanie. P.434715, 2020.
- [40] Krupiński, P.; Grala, A.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Danowski, W.; Justyniak, I; Lewiński, J., From Uncommon Ethylzinc Complexes Supported by Ureate Ligands to Water-Soluble ZnO Nanocrystals: A Mechanochemical Approach, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 1540.
- [41] Green, M. L. EL, A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements. *J. Organomet. Chem.*, 1995, 500, 127.
- [42] Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J.-S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V., Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂⁻ as Surface Ligands. *J. Am. Chem.Soc.*, 2011, 133, 10612.
- [43] Zhang, FL; Jang, J.; Liu, W.; Talapin D. V., Colloidal Nanocrystals with Inorganic Halide, Pseudohalide, and Halometallate Ligands. *ACS Nano*, 2014, 8, 7359.

- [44] Srivastava, V.; Kamysbayev, V.; Hong, L.; Dunietz, E.; Klie, R. F.; Talapin, D. V., Colloidal Chemistry in Molten Salts: Synthesis of Luminescent $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ and $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 12144.
- [45] Wei, Y.; Jana, N. R.; Tan, S. J.; Ying, J. Y., Surface Coating Directed Cellular Delivery of TAT-Functionalized Quantum Dots. *Bioconjugate Chem.*, 2009, 20, 1752.
- [46] Wang, X.; Lou, X.; Wang, Y.; Guo, Q.; Fang, Z.; Zhong, X.; Mao, H.; Jin, Q.; Wu, L.; Zhao, H.; Zhao, J., QDs-DNA nanosensor for the detection of hepatitis B virus DNA and the single-base mutants. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, 25, 1934.
- [47] Duan, H.; Nie, S., Cell-Penetrating Quantum Dots Based on Multivalent and Endosome-Disrupting Surface Coatings. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 333.
- [48] Zobel, M.; Neder, R. B.; Kimber, S. A. J., Universal solvent restructuring induced by colloidal nanoparticles. *Science*, 347, 292.
- [49] Heinz, H.; Pramanik, Ch.; Heinz, O.; Ding, Y.; Mishra, R. K.; Marchon, D.; Flatt, R. J.; Estrela-Lopis, F.; Llop, J.; Moya, S.; Ziolo, R. F., Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 2017, 72, 1.
- [50] Zakharova, L. Y.; Pashirova, T. N.; Doktorovova, S.; Fernandes, A. R.; Sanchez-Lopez, E.; Silva, A. M.; Souto, S. B.; Souto E. B., Cationic Surfactants: Self-Assembly, Structure-Activity Correlation and Their Biological Applications. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, 20, 5534.
- [51] Bakshi, M. S., How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16, 1104.
- [52] Wu, Z.; Yang, S.; Wu, W., Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale*, 2016, 8, 1237.
- [53] Zhou, W.; Ling, L.; Du, Y.; He, W.; Xia, Q.; Yao, Ch.; Li, X., Thiol-Mediated Multidentate Phosphorylcholine as a Zwitterionic Ligand for Stabilizing Biocompatible Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 2019, 35, 13031.
- [54] Takagai, Y.; Miura, R.; Endoa, A.; Hinze, W. L., One-pot synthesis with in situ preconcentration of spherical monodispersed gold nanoparticles using thermoresponsive 3-(alkyldimethylammonio)-propyl sulfate zwitterionic surfactants. *Chem. Commun.*, 2016, 52, 10000.
- [55] Pallavicini, P.; Chirico, G.; Collini, M.; Dacarro, G.; Dona, A.; D'Alfonso, L.; Falqui, A.; Diaz-Fernandez, Y.; Freddi, S.; Garofalo, B.; Genovese, A.; Sironib, L.; Taglietta, A., Synthesis of branched Au nanoparticles with tunable near-infrared LSPR using a zwitterionic surfactant. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 1315.
- [56] Rao, V. G.; Banejee, Ch.; Mandai, S.; Ghosh, S.; Sarkar, N., Zwitterionic micelles as a soft template for the extremely rapid synthesis of small hollow gold nanocontainers. *RSC Advances*, 2013, 3, 14963.
- [57] Pisárčik, M.; Lukáč, M.; Jampilek, J.; Bilka, F.; Bilková, A.; Pašková, L.; Devinsky, F.; Horáková, R.; Opravil, T., Silver nanoparticles stabilised with cationic single-chain surfactants. Structure-physical properties-biological activity relationship study. *J. Mol. Liq.*, 2018, 272, 60.
- [58] Wen, X.; Lerch, S.; Wang, Z.; Aboudiab, B.; Tehrani-Bagha, A. R.; Olsson, E.; Moth-Poulsen, K., Synthesis of Palladium Nanodendrites Using a Mixture of Cationic and Anionic Surfactants. *Langmuir*, 2020, 36, 1745.
- [59] Sabbah, F. A.; Zaky, M. F.; Hendawy, M. E.; Negm, N. A., Synthesis, characterization and antimicrobial activity of colloidal copper nanoparticles stabilized by cationic thiol polyurethane surfactants, *J. Polym. Res.*, 2018, 25, 252.
- [60] Sidhu, G. K.; Kumar, R., Role of anionic and cationic surfactants on the structural and dielectric properties of ZrO_2 nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 392, 598.
- [61] Liao, D. L.; Liao, B. Q., Shape, size and photocatalytic activity control of TiO_2 nanoparticles with surfactants. *J. Photochem. Photobiol.*, 2007, 187, 363.
- [62] Woźniak-Budych, M. J.; Przysiecka, Ł.; Maciejewska, B. M.; Wieczorek, D.; Staszak, K.; Jarek, M.; Jesionowski, T.; Jurga, S., Facile Synthesis of Sulfobetaine-Stabilized Cu_2O Nanoparticles and Their Biomedical Potential. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2017, 3, 3183.
- [63] Pal, J.; Chauhan, P., Structural and optical characterization of tin dioxide nanoparticles prepared by a surfactant mediated method. *Mater. Charact.*, 2009, 60, 1512.

- [64] El-Said, W. A.; Moharram, A. S.; Hussein, E. M.; El-Khawaga, A. M., Design, synthesis, anticorrosion efficiency, and applications of novel Gemini surfactants for preparation of small-sized hollow spheres mesoporous silica nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 2018, 211, 123.
- [65] Leem, G.; Sarangi, S.; Zhang, S.; Rusakova, I.; Brazdeikis, A.; Litvinov, D.; Lee, T. R., Surfactant-Controlled Size and Shape Evolution of Magnetic Nanoparticles. *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9, 32.
- [66] Vadivel, M.; Babu, R. R.; Ramamurthi, K.; Arivanandhan, M., CTAB cationic surfactant assisted synthesis of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Ceramics International*, 2016, 42, 19320.
- [67] Sreekumari Nair, P.; Fritz, K. P.; Scholes G. D., Evolutionary Shape Control During Colloidal Quantum-Dot Growth. *Small*, 2007, 3, 481.
- [68] Arun Luiz T., Cationic surfactant mediated room temperature synthesis and characterization of ZnO nanoparticles, *Inorg. Nano-Met. Chem.*, 2018, 48, 81.
- [69] Usui, EL; Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N., Photoluminescence of ZnO Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Surfactant Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 120.
- [70] Rajan, A. K.; Cindrella L., w-ZnO nanostructures with distinct morphologies: Properties and integration into dye sensitized solar cells. *Ceram. Int.*, 2020, 46, 15, 8174.
- [71] Eckardt, M.; Thomä, S. L. J.; Dulle, M.; Hörner, G.; Weber, B.; Förster, S.; Zobel, M., Long-Term Colloidally Stable Aqueous Dispersions of ≤ 5 nm Spinel Ferrite Nanoparticles. *Chemistry Open*, 2020, 9, 1214.
- [72] Ganjavi, A. S.; Oraei, M.; Gohari, G.; Akbari, A.; Faramarzi, A., Glycine betaine functionalized graphene oxide as a new engineering nanoparticle lessens salt stress impacts in sweet basil (*Ocimum basilicum* L.). *Plant Physiol. Biochem.*, 2021, 162, 14.
- [73] Huang, Z.; Rajasekaran, P.; Ozcan, A.; Santra, S., Antimicrobial Magnesium Hydroxide Nanoparticles As an Alternative to Cu Biocide for Crop Protection. *J. Agric. Food Chem.*, 2018, 66, 8679.
- [74] Debayle, M.; Balloul, E.; Dembele, F.; Xu, X.; Hanafi, M.; Ribot, F.; Monzel, C.; Coppey, M.; Fragola, A.; Dahan, M.; Pons, T.; Lequeux, N., Zwitterionic polymer ligands: an ideal surface coating to totally suppress protein-nanoparticle corona formation?. *Biomaterials*, 2019, 219, 119357.
- [75] Yang, W.; Liu, S.; Bai, T.; Keefe, A. J.; Zhang, L.; Ella-Menye, J.-R.; Li, Y.; Jiang, S., Poly(carboxybetaine) nanomaterials enable long circulation and prevent polymer-specific antibody production. *Nano Today*, 2014, 9, 10.
- [76] Woźniak-Budych, M. J.; Przysiecka, Ł.; Maciejewska, B. M.; Wieczorek, D.; Staszak, K.; Jarek, M.; Jesionowski, T.; Jurga, S., Facile Synthesis of Sulfobetaine-Stabilized Cu₂O Nanoparticles and Their Biomedical Potential. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017, 3, 3183.
- [77] Yamamoto, S.; Takao, S.; Muraishi, S.; Xu, C.; Taya, M., Synthesis of Fe₇₀Pd₃₀ nanoparticles and their surface modification by zwitterionic linker. *Mater. Chem. Phys.*, 2019, 234, 237.
- [78] Pombo-Garc, K.; Rehl, C. L.; Lam, R.; Barreto, J. A.; Ang, C.-S.; Scammells, P. J.; Comba, P.; Spięcia, L.; Graham, B.; Joshi, T.; Stephan, H., Zwitterionic Modification of Ultrasmall Iron Oxide Nanoparticles for Reduced Protein Corona Formation. *ChemPlusChem*, 2017, 82, 638.
- [79] Krauss, I. R.; Picariello, A.; Vitiello, G.; De Santis, A.; Koutsioubas, A.; Houston, J. E.; Fragneto, G.; Paduano, L., Interaction with Human Serum Proteins Reveals Biocompatibility of Phosphocholine-Functionalized SPIONs and Formation of Albumin-Decorated Nanoparticles. *Langmuir*, 2020, 36, 8777.
- [80] Rascol, E.; Daurat, M.; Da Silva, A.; Maynadier, M.; Dorandeu, C.; Charnay, C.; Garcia, M.; Lai-Kee-Him, J.; Bron, P.; Auffan, M.; Liu, W.; Angeletti, B.; Devoisselle, J.-M.; Guari, Y.; Gary-Bobo, M.; Chopineau, J., Biological Fate of Fe₃O₄ Core-Shell Mesoporous Silica Nanoparticles Depending on Particle Surface Chemistry. *Nanomaterials*, 2017, 7, 162.
- [81] Kalsin, A.K.; Kowalczyk, B.; Smoukov, S.K.; Klajn, R.; Grzybowski B.A., Ionic-like Behavior of Oppositely Charged Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 47, 15046.

Rysunki

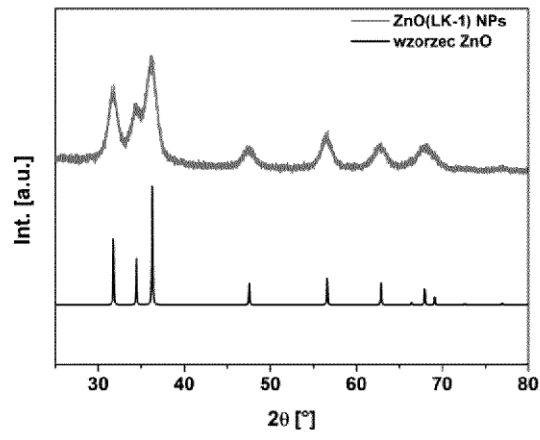


Fig. 1

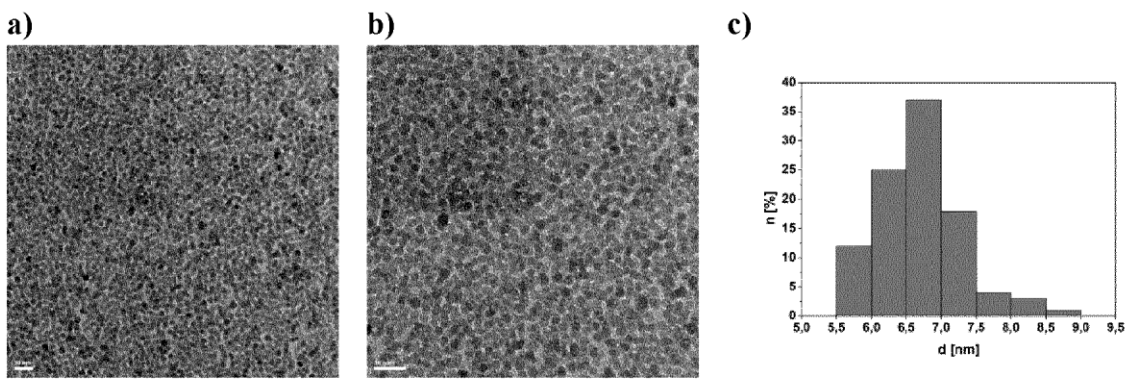


Fig. 2

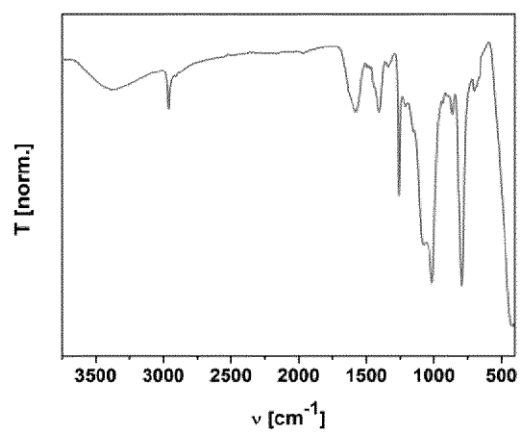


Fig. 3

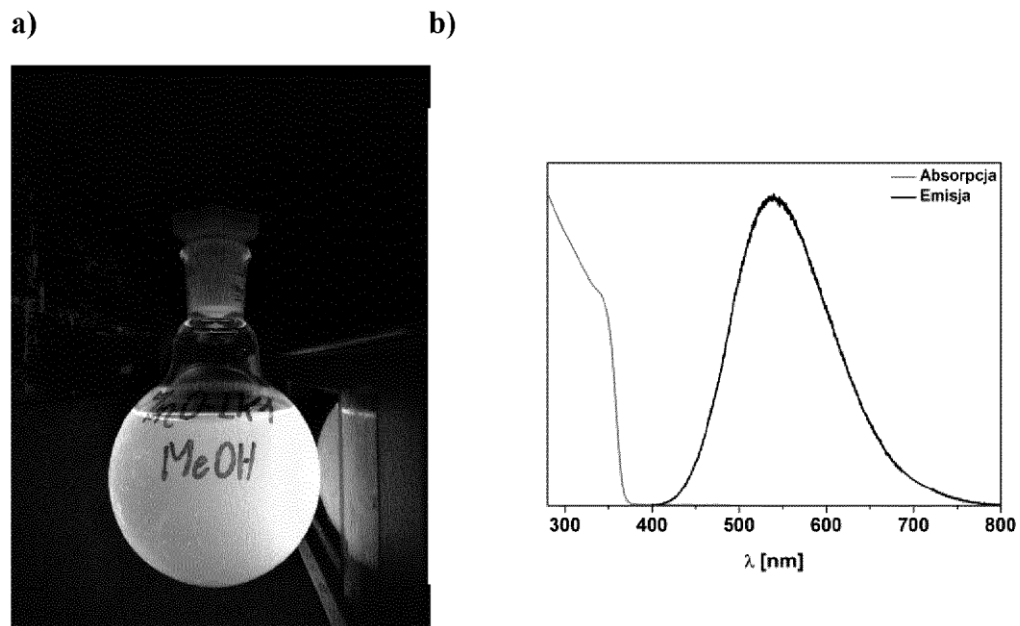


Fig. 4

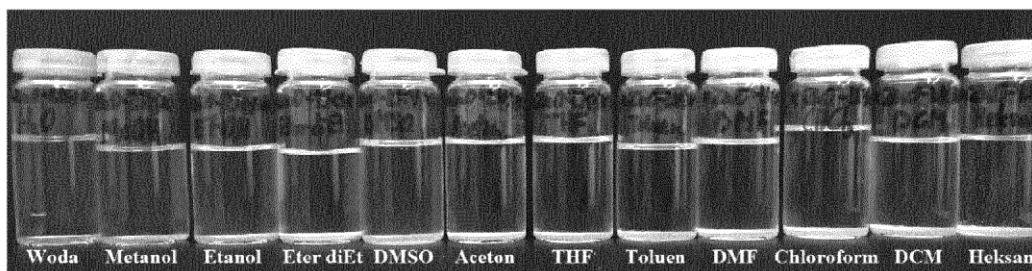


Fig. 5

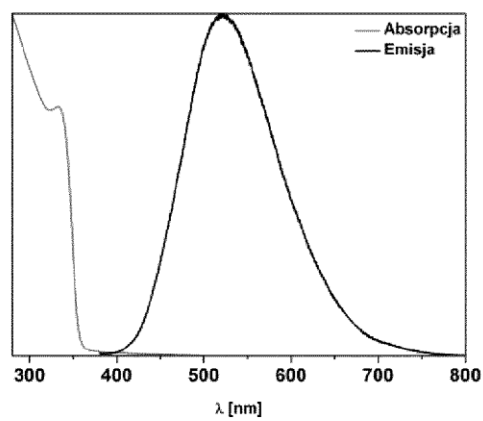


Fig. 6

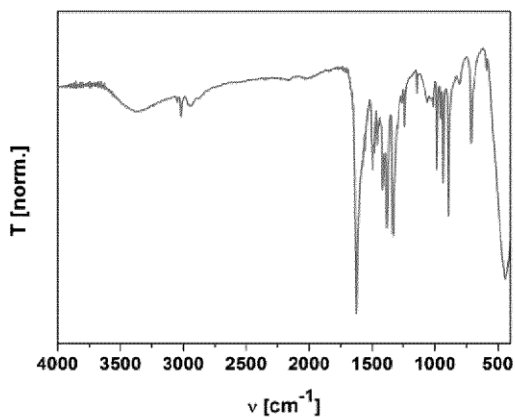


Fig. 7

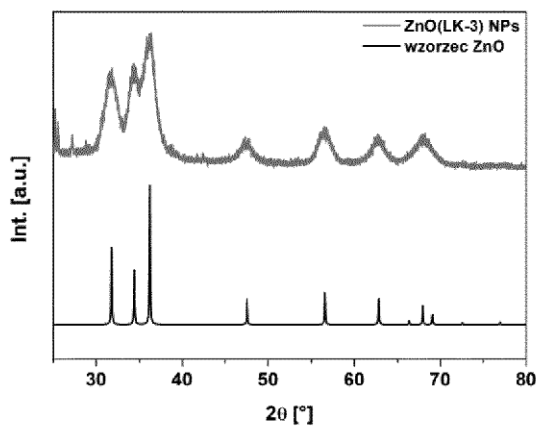


Fig. 8

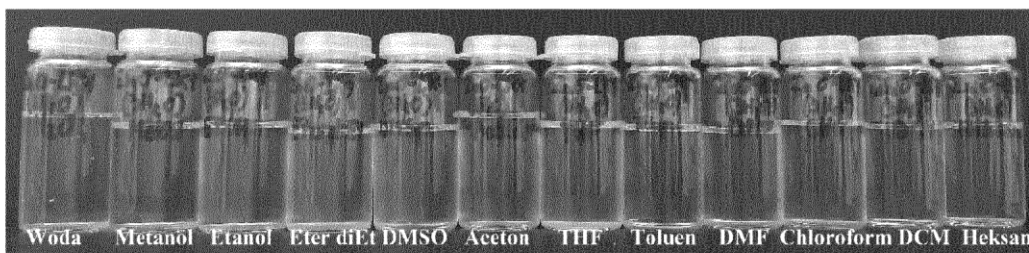


Fig. 9

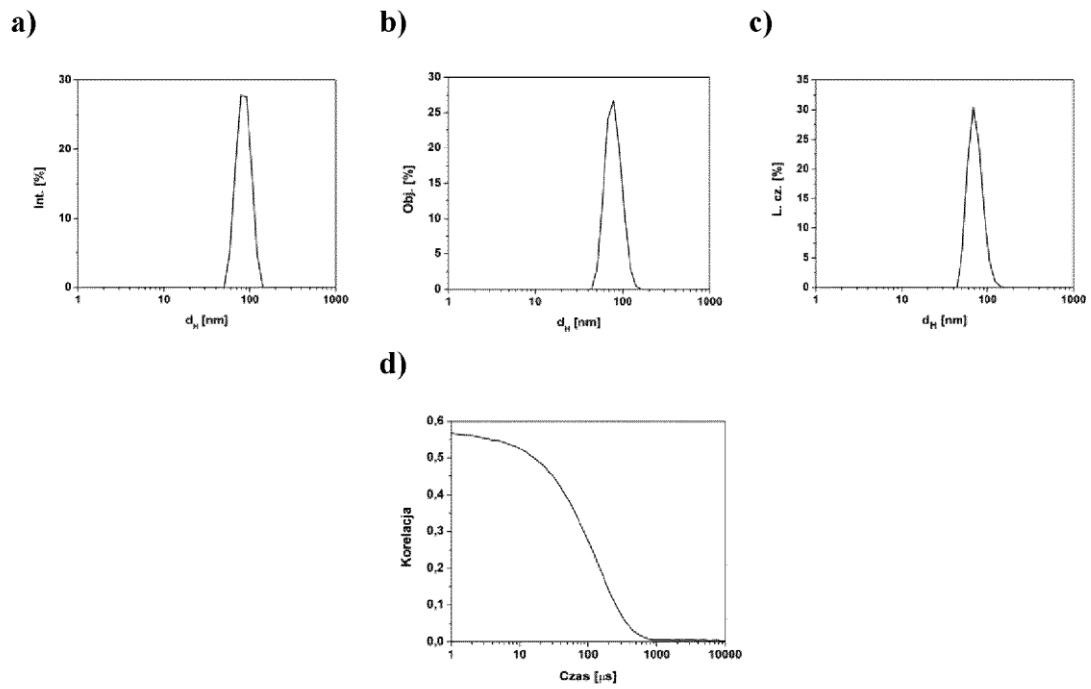


Fig. 10

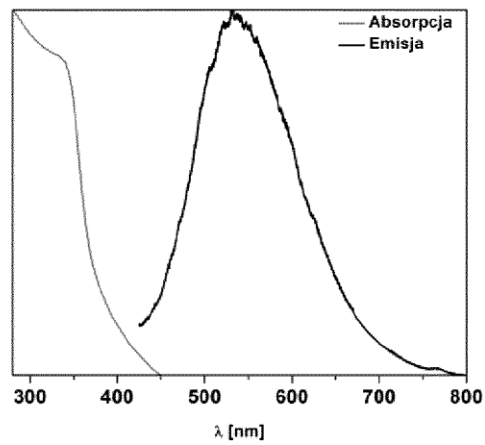


Fig. 11

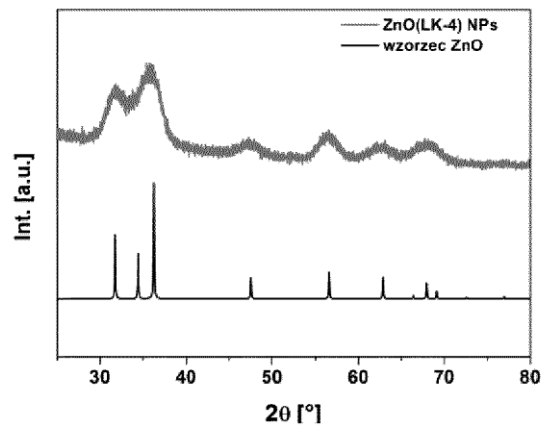


Fig. 12

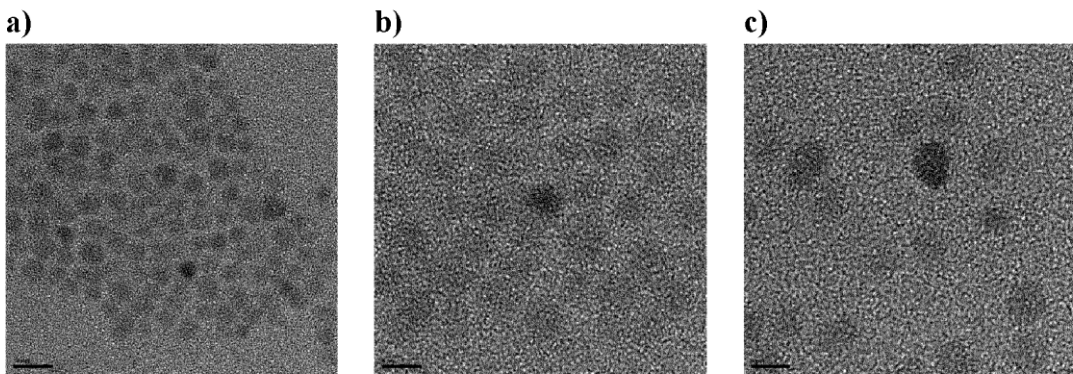


Fig. 13

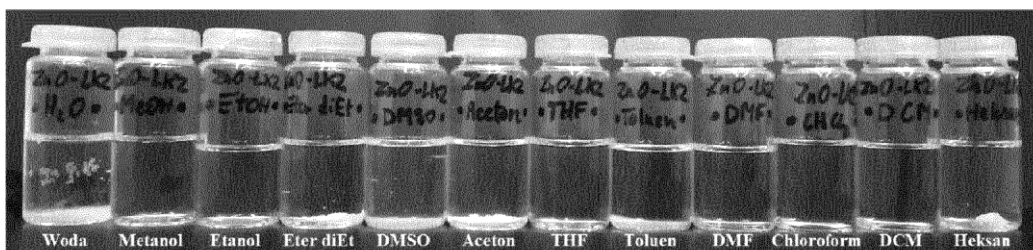


Fig. 14

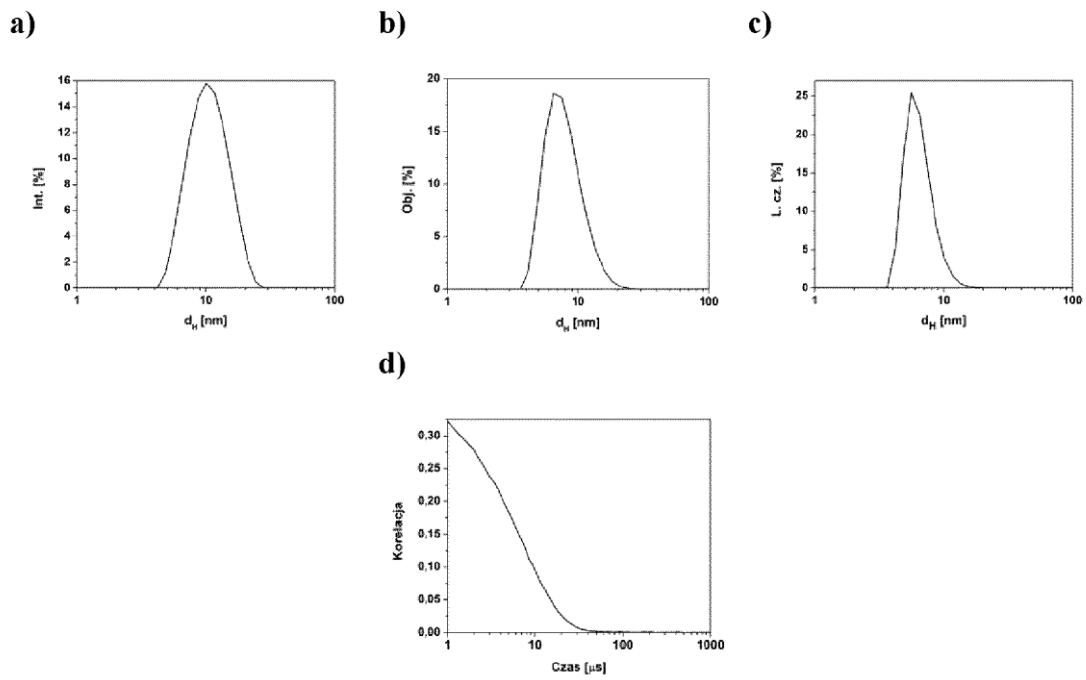


Fig. 15

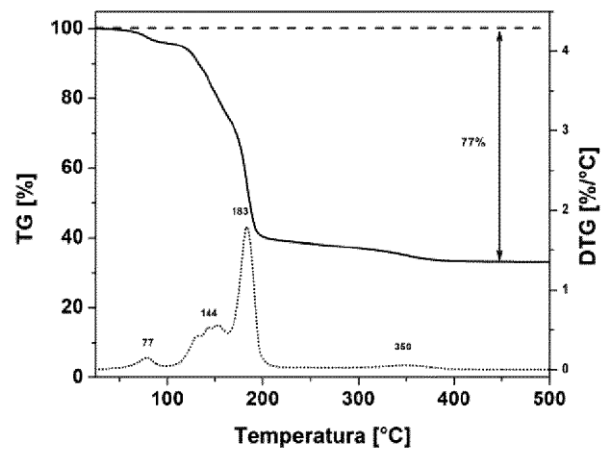


Fig. 16

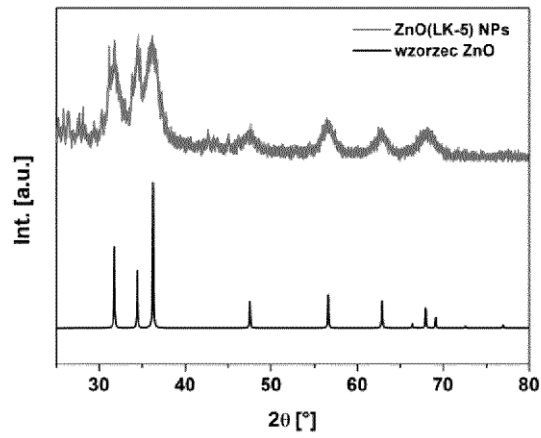


Fig. 17

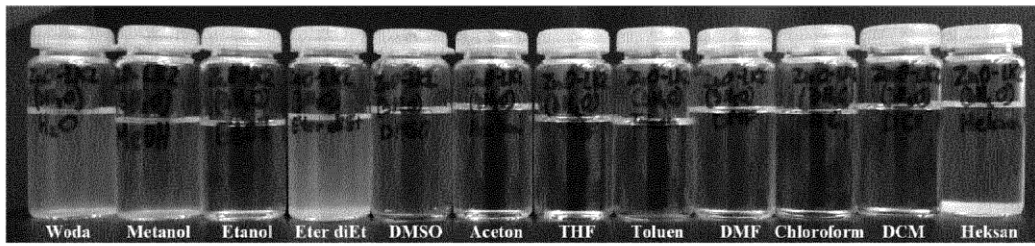


Fig. 18

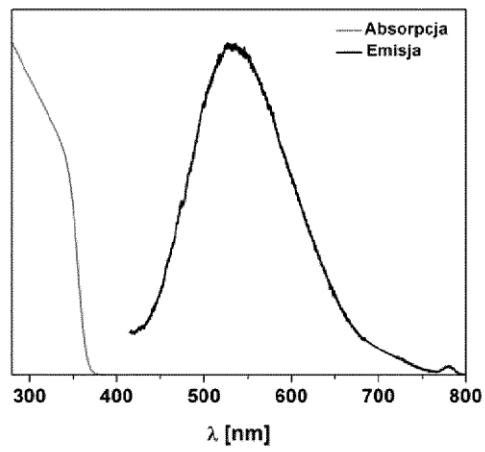


Fig. 19

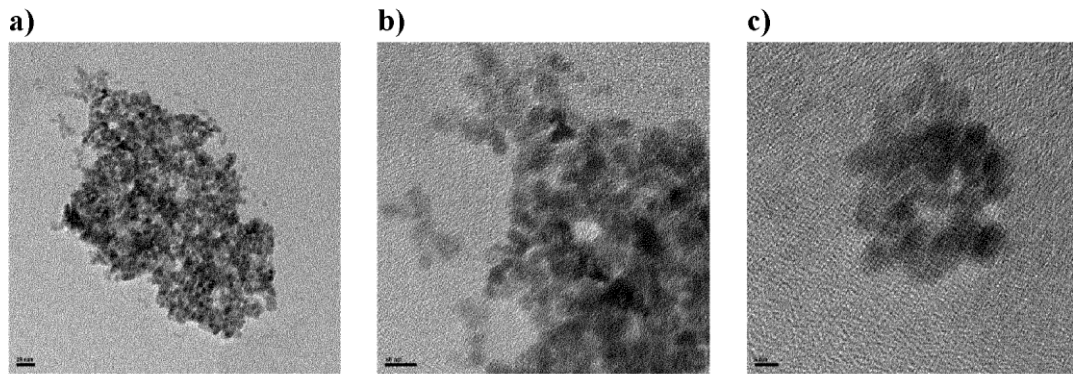


Fig. 20

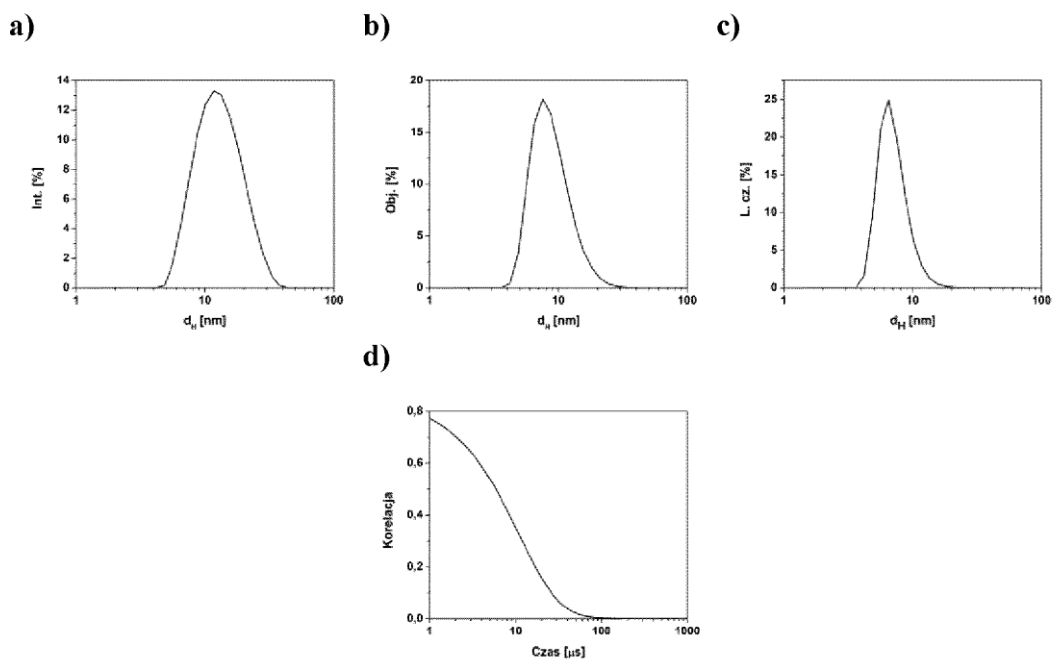


Fig. 21

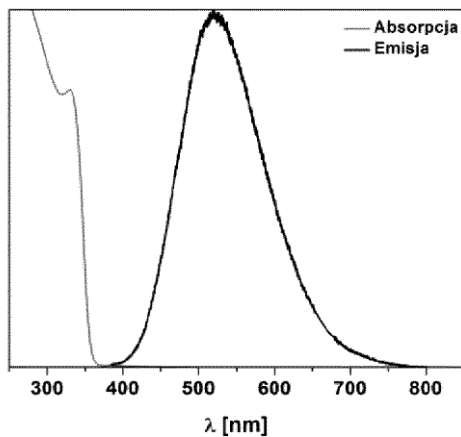


Fig. 22

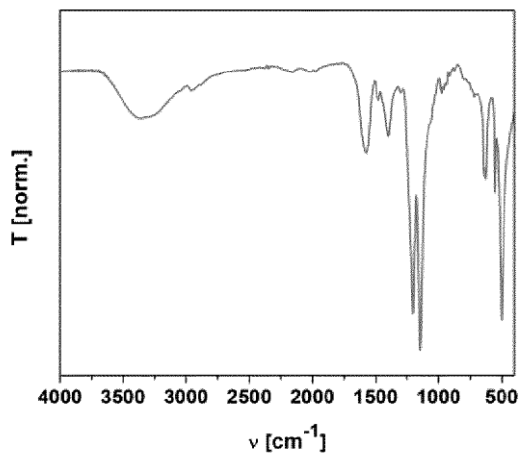


Fig. 23

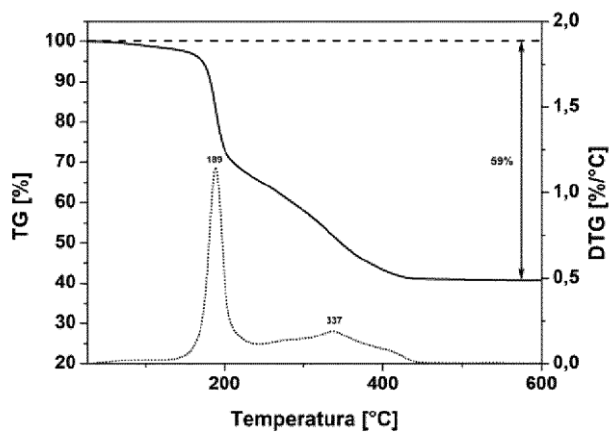


Fig. 24

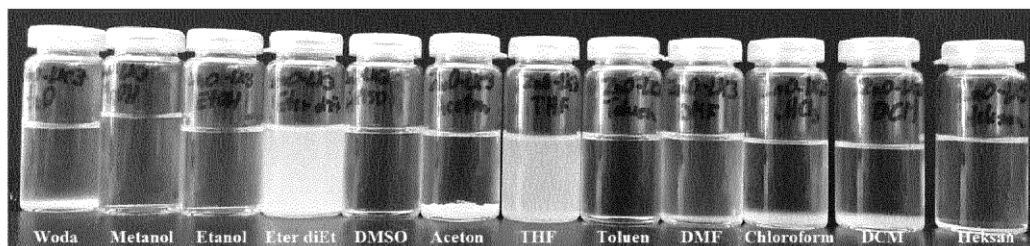


Fig. 25

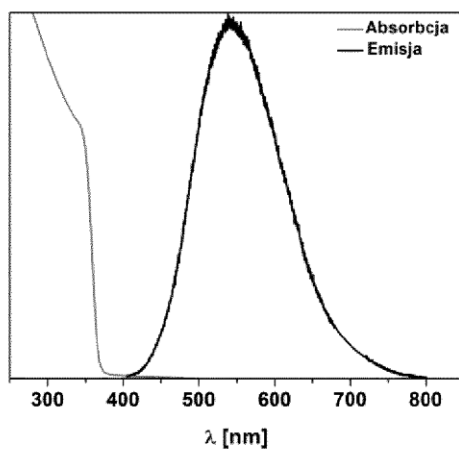


Fig. 26

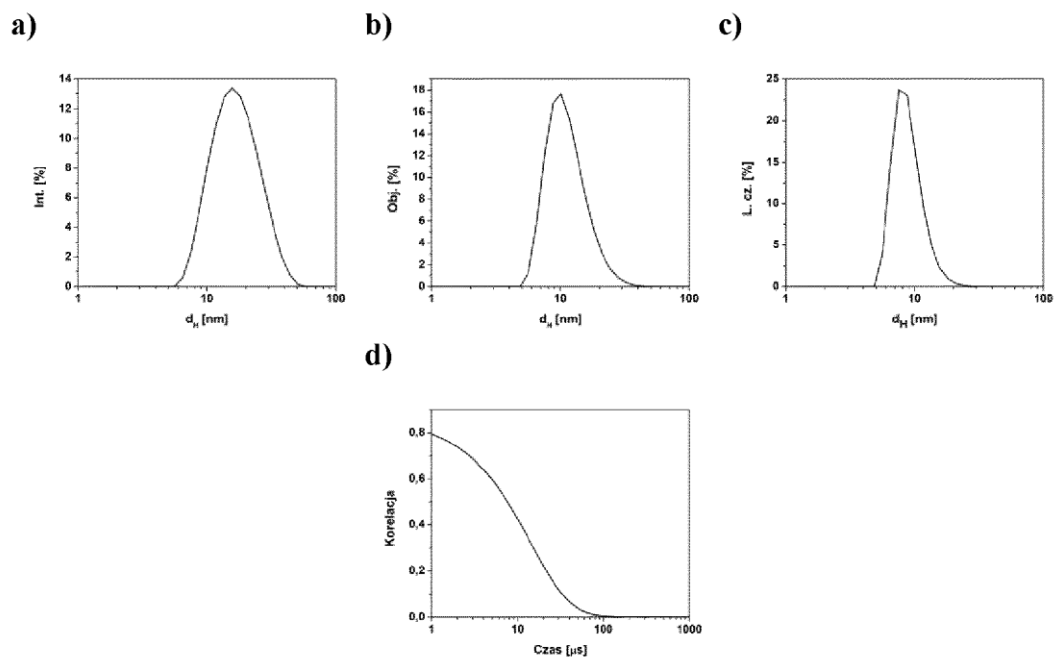


Fig. 27

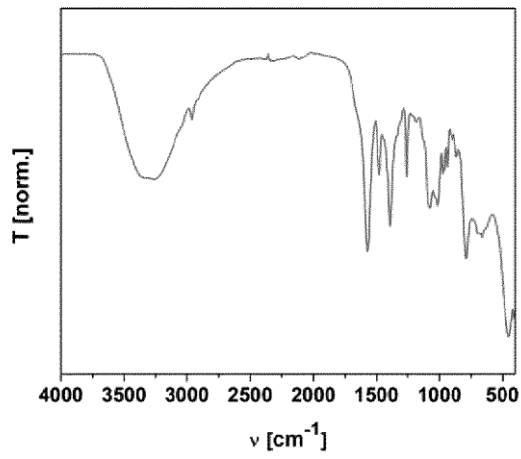


Fig. 28

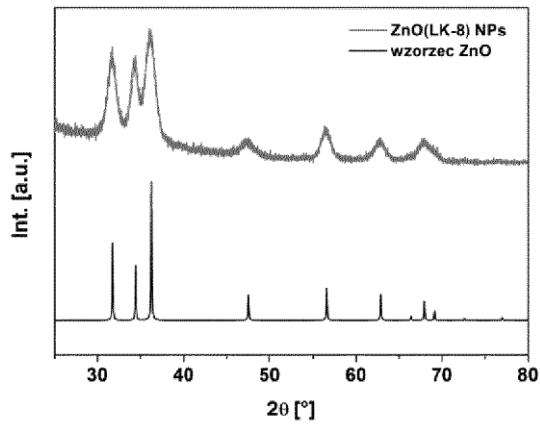


Fig. 29

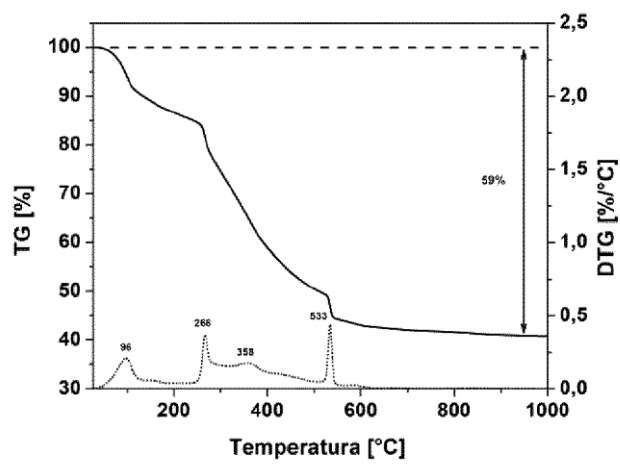


Fig. 30

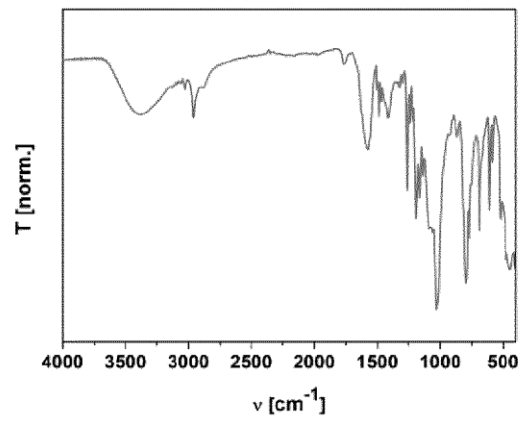


Fig. 31

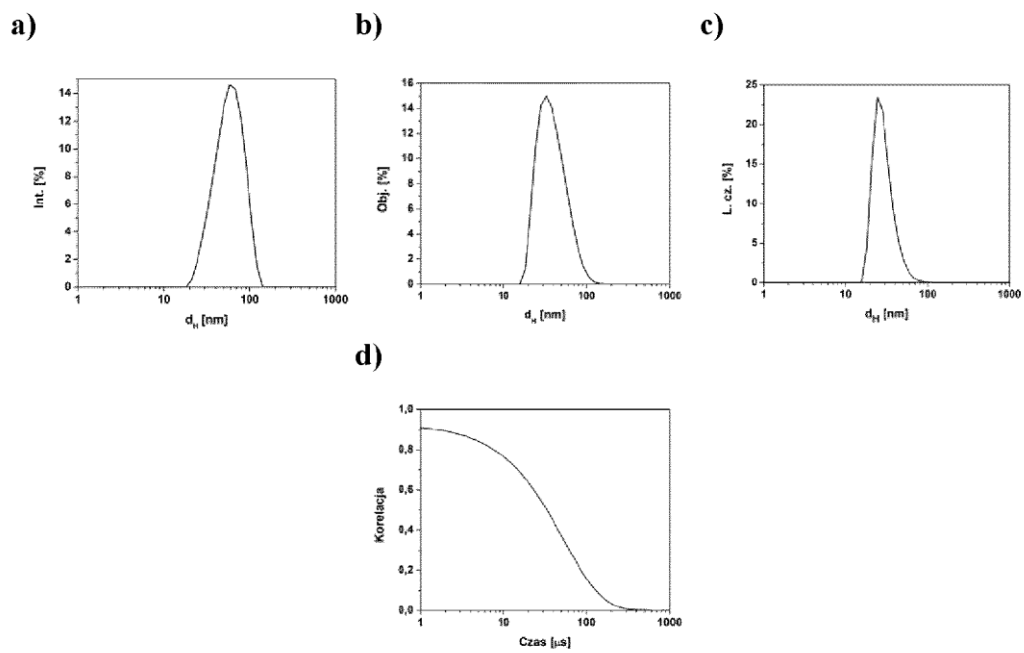


Fig. 32

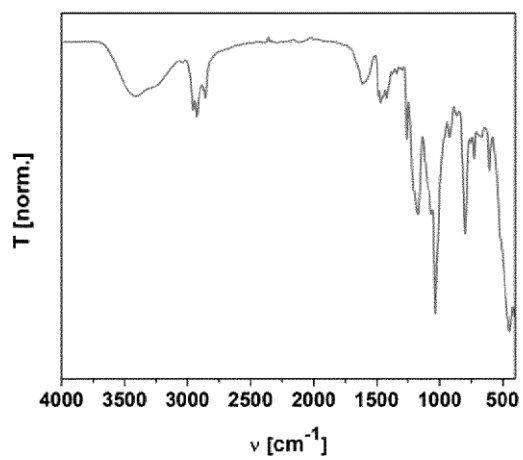


Fig. 33



Fig. 34