

Marta Radomska

Warszawa, 25.06.2018r.

Pracownia Elektroanalizy Chemicznej

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej

## **Projektowanie i charakterystyka fizykochemiczna hybrydowych układów do utleniania glukozy**

Promotor pracy: Prof. dr hab. Paweł Kulesza

Wzrastające zapotrzebowanie na energię elektryczną i jednocześnie zmniejszające się zasoby paliw kopalnych stwarzają konieczność poszukiwania nowych, odnawialnych źródeł energii. Od wielu lat obserwuje się zainteresowanie naukowców pozyskiwaniem energii z alternatywnych źródeł energii – ogniw i bioogniw paliwowych. Pomimo niewielkich gęstości uzyskiwanych mocy, ograniczonej trwałości i stabilności cieszą się ciągłym zainteresowaniem. Bioogniwa paliwowe, ze względu na niskie gęstości uzyskiwanych prądów nie są rozważane jako źródła energii na szeroką skalę, ale mogą być wykorzystane do zasilania przenośnych urządzeń, sensorów czy podajników leków.

Najczęściej wykorzystywanym paliwem, ze względu na ogólną dostępność jest glukoza, natomiast enzymem katalizującym reakcje utleniania glukozy jest oksydaza glukozy. Enzym ten charakteryzuje się wysoką trwałością. Należy on do grupy biokatalizatorów w których centrum aktywne umieszczone jest głęboko wewnątrz cząsteczki enzymu, co powoduje że transport elektronów z i do powierzchni substratu elektrodowego jest utrudniony. Aby zapewnić lepszy kontakt pomiędzy centrum aktywnym enzymu a powierzchnią elektrody stosuje się mediatory. Obecność tych związków umożliwia efektywny przepływ elektronów z centrum redoks biokatalizatora do powierzchni elektrody.

Na rozwój technologii ogniw i bioogniw paliwowych ogromny wpływ miało wprowadzenie materiałów nanostrukturalnych, które pozwalają uzyskać większą efektywność oraz powierzchnię aktywną przy jednoczesnym obniżeniu ilości materiału. W tym kontekście nanomateriały rozumiane są przez materiały katalityczne a także różnego rodzaju matryce. Zastosowanie nanorurek węglowych odznaczających się dobrymi właściwościami mechanicznymi, trwałością fizykochemiczną oraz dobrym przewodnictwem znacząco

wzmacnia transport elektronów, co prowadzi do wzrostu efektywności warstwy biokatalitycznej.

Ze względu na stabilność oraz właściwości przewodzące w roztworach obojętnych do budowy układu kompozytowego wykorzystywane są również polimery przewodzące. Zastosowanie polimeru umożliwia uzyskanie efektywnego podłoża do immobilizacji biokatalizatora i innych składników układu. Badania naukowe wskazują, że obecność polimeru przewodzącego zwiększa dynamikę transportu ładunku między enzymem a powierzchnią elektrody.

Jak już wcześniej wspomniałam, przeniesienie elektronu pomiędzy powierzchnią elektrody a unieruchomionym biokatalizatorem jest procesem powolnym lub wręcz niemożliwym do osiągnięcia, ze względu na występujące problemy, takie jak głębokie umieszczenie centrum aktywnego w otoczce proteinowej enzymu czy niewłaściwą orientację zaadsorbowanego biokatalizatora na powierzchni elektrody. Aby umożliwić efektywne przeniesienie elektronu stosuje się nanocząstki metali czy tlenków metali.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna efektywnie działającego hybrydowego układu biokatalitycznego do utleniania glukozy. W pracy opisałam układy wykazujące właściwości bioelektrokatalityczne wobec elektROUTLENIANIA glukozy w środowisku obojętnym (pH 7.0). Do skonstruowania wszystkich układów wykorzystałam oksydazę glukozy (GOx) jako biokatalizator oraz nanorurki węglowe (CNT).

W trakcie realizacji badań zaprojektowałam i przygotowałam warstwę kompozytową w skład której wchodziły nanorurki węglowe, oksydaza glukozy (GOx) oraz siarczan N-metylofenazyny (NMP). Aby umożliwić efektywny przepływ elektronów między centrum aktywnym biokatalizatora a powierzchnią elektrody zastosowałam mediator - NMP. Dzięki wprowadzeniu NMP do układu możliwe było przeprowadzenie elektROUTLENIANIA glukozy przy mniej dodatnim potencjale, co może przyczynić się do wyeliminowania substancji przeszkadzających. Aby wprowadzić do układu grupy karboksylowe, które biorą udział w immobilizacji enzymu do powierzchni warstwy kompozytowej, CNT zmodyfikowałam kwasem 4-pirol-1-yl benzoesowym (PyBA). Jak wynika z doniesień literaturowych modyfikacja nanorurek węglowych PyBA sprzyja także ich stabilizacji oraz zapobiega ich aglomeracji. Badania wykazały, że istotna jest kolejność nakładania warstw w układzie. Gdy NMP stanowiło najbardziej zewnętrzną warstwę i znajdowało się w bezpośrednim kontakcie z Nafionem, uzyskałam znaczny wzrost gęstości prądu oraz przesunięcie potencjału utleniania glukozy w stronę mniej dodatnich wartości. Jak wynika z moich badań, znaczącą rolę w

unieruchomieniu mediatora odgrywał Nafion (w postaci ultra-cienkiej warstwy tego polielektrolitu). Jony sodowe z grup sulfonowych pochodzących od Nafionu prawdopodobnie podstawiane są przez jony mediatora, co powoduje zatrzymywanie ich w warstwie i zapobiega ubytkowi NMP z układu.

Nanorurki węglowe modyfikowane kwasem 4-pirol-1-yl benzoesowym wykorzystałam również do wytworzenia matrycy z polimerem przewodzącym – poli(3,4-etylenodioksytyofenem) (CNT/PyBA/PEDOT). Na podstawie przeprowadzonych badań dowiedziono, że wprowadzenie poli(3,4-etylenodioksytyofenu) do warstwy hybrydowej powoduje wzrost mechanicznej trwałości układu i sprzyja równomiernemu rozprowadzeniu nanorurek węglowych w matrycy, a także tworzy trójwymiarową sieć poprawiając przewodnictwo elektronowe w układzie. Dodatkowo doniesienia literaturowe wskazują, że wprowadzenie PyBA do roztworu PEDOTu poprawia porowatość matrycy, zwiększając jednocześnie zdolność do silnego oddziaływania z enzymem. Tak skonstruowana matryca powinna zapobiegać desorpcji katalizatora z układu. Przygotowałam więc hybrydowy układ wykorzystujący matrycę przewodzącą CNT/PyBA/PEDOT, nanorurki węglowe modyfikowane PyBA, mediator tetratiafulwalen (TTF) oraz oksydazę glukozy. Dzięki obecności TTF możliwy był efektywny przepływ elektronów z centrum aktywnego enzymu do powierzchni elektrody, co umożliwiło zajście biokatalitycznej reakcji utleniania glukozy. Przeprowadziłam również eksperymenty dla układu z matrycą PyBA/PEDOT lub PEDOT oraz bez matrycy. Badania jednoznacznie dowiodły, że wprowadzenie matrycy CNT/PyBA/PEDOT do układu poprawiło jego ogólną aktywność elektrokatalityczną wobec elektROUTLENIANIA glukozy, a także stabilizowało cały układ.

Jak wynika z doniesień literaturowych oraz z praktycznych badań bioelektrokatalitycznych mediatorzy oprócz wielu zalet posiadają również niestety wady, do których należy niestabilność w czasie ciągłej pracy i możliwość desorpcji z układu. Dlatego badania zmierzające do skonstruowania układu zdolnego do bezpośredniego przeniesienia elektronu wydaje się być pożądane.

Aby sprawdzić czy możliwe jest stworzenie bioelektrokatalitycznego układu hybrydowego, który zdolny jest do bezpośredniego przeniesienia elektronu z centrum aktywnego enzymu do powierzchni elektrody bez użycia mediatora zaprojektowałam i przygotowałam układ katalityczny działający na innych zasadach. Badany kompozyt oparty był na nanocząstkach palladu/tlenku palladu (Pd/PdO) oraz oksydazie glukozy. Nanocząstki metalu zastosowałam ze względu na ich katalityczne właściwości oraz rozwiniętą powierzchnię umożliwiającą zwiększenie ilości unieruchomionego enzymu. Nanocząstki

zostały dodatkowo osadzone na nanorurkach węglowych. Wprowadzenie układu nanorurek węglowych wraz z nanocząstkami Pd/PdO umożliwiło efektywne przeniesienie elektronu między enzymem a powierzchnią elektrody i bioelektrokatalityczne utlenienie glukozy. Można spodziewać się, że nanostruktury palladu katalizują reakcje odwracalnego uwodornienia FAD do FADH<sub>2</sub>. Pomiar przeprowadzone zostały przy mniej dodatnich potencjałach, co zapobiegło interferencjom powstałym poprzez substancje przeszkadzające, utleniające się zazwyczaj przy potencjałach wyższych.

Wyniki moich badań opisane w rozprawie doktorskiej wskazują na to, że możliwe jest skonstruowanie efektywnie działającego biokatalitycznego układu wobec elektrootleniania glukozy, charakteryzującego się atrakcyjnym potencjałem utleniania (relatywnie mało dodatnim w porównaniu do wartości opisywanych w literaturze i bliższym wartości termodynamicznej) oraz dobrymi (porównywalnymi lub wyższymi) gęstościami prądów utleniania. W tym ostatnim przypadku należy stwierdzić, że trudno jest precyzyjnie porównywać literaturowe wartości gęstości prądu ze względu na różnorodne warunki eksperymentalne, w tym rodzaj elektrolitu, stężenie glukozy, czy parametry pomiaru elektrochemicznego.

Dotychczasowe wyniki badań zostały opublikowane w dwóch czasopismach o zasięgu międzynarodowym (*Electroanalysis*, *ECS Transactions*). Jedna praca znajduje się obecnie w recenzji (*Journal of Electroanalytical Chemistry*).