

Warszawa, 08.10.2021

mgr Sylwia Berbeć
Pracownia Spektroskopii i Oddziaływań Międzycząsteczkowych
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

„Nanokompozyty nanocząstek złota i srebra z elektrochemicznie zredukowanym tlenkiem grafenu do zastosowań w elektrokatalizie oraz SERS”

Promotor pracy: prof. dr hab. Barbara Pałys
Promotor pomocniczy: dr Sylwia Żołądek

Wykrywanie związków chemicznych na poziomie śladowym jest istotnym zagadnieniem z uwagi na ich znaczący wpływ na środowisko przyrodnicze. Wprowadzenie substancji toksycznych np. cząsteczek organicznych lub jonów metali ciężkich do środowiska jest m.in. konsekwencją szybkiego rozwoju przemysłu. Tego typu związki mają zdolność do akumulowania się w żywych organizmach, są przyczyną wielu chorób oraz zaburzeń neurologicznych.

Ważnym przełomem w poszukiwaniu nowych metod ultraczułej detekcji substancji organicznych jest szybki rozwój nanotechnologii, który doprowadził do tworzenia nowych układów wykrywających związki opartych na rozpoznaniu molekularnym. Powierzchnie SERS zasługują na szczególną uwagę ze względu na krótki czas pomiaru, dużą czułość i selektywność.

Detekcja cząsteczek w roztworach wodnych może być realizowana przy użyciu czujników elektrochemicznych. Czujniki tego rodzaju są często stosowane między innymi do detekcji nadtlenu wodoru, który stanowi produkt pośredni wielu reakcji biochemicznych. Niewielkie stężenia H_2O_2 są niezbędnym elementem homeostazy, jednak podwyższony poziom tej substancji w organizmie jest szkodliwy.

Enzymy z grupy peroksydaz charakteryzują się wysoką czułością oraz selektywnością wykrywania nadtlenu wodoru, są więc z powodzeniem wykorzystywane jako kluczowy element czujników elektrochemicznych. Wybór podłoża o odpowiedniej morfologii i hydrofilowości do immobilizacji biokatalizatora jest kluczowy dla zapewnienia optymalnej orientacji enzymu względem powierzchni.

Wiele prac eksperymentalnych wykazało, że podłoża hybrydowe bazujące na grafenie i nanocząstkach metalicznych mają pozytywny wpływ na stabilność, aktywność, czas przechowywania, limit detekcji, a także gęstości prądowe biosensorów.

Nieenzymatyczne czujniki o aktywności zbliżonej do peroksydaz umożliwiają wykrywanie H_2O_2 w bardziej restrykcyjnych warunkach (szerszy zakres pH, temperatury), charakteryzują się wyższą stabilnością i niższym kosztem produkcji. Z tego względu cieszą się też wysoką popularnością.

Poszukiwanie nowych układów o kluczowym znaczeniu w nanotechnologii charakteryzujących się unikatową fizykochemią powierzchni o łatwo dostrajalnych właściwościach niezbędnych do poszerzenia możliwości aplikacyjnych nanokompozytów w obszarach elektrokatalizy i detekcji optycznej stanowiło główny cel niniejszej rozprawy doktorskiej. Temat przewodni został ukierunkowany na projektowanie oraz opracowanie efektywnych metod wytwarzania kompozytowych podłoży bazujących na arkuszach grafenowych dekorowanych nanostrukturalnym filmem metalicznym.

W części eksperymentalnej przedkładanej pracy został zaproponowany szereg układów opartych na nanostrukturach złota i srebra stabilizowanych poliokso metalanami (POM) typu Keggina, które inkorporowano w warstwy tlenku grafenu bądź unieruchamiano w obrębie arkuszy o heksagonalnych pierścieniach węglowych bogatych w defekty strukturalne.

Do charakterystyki wytworzonych warstw kompozytowych zastosowano szeroki wachlarz metod mikroskopowych, spektroskopowych i elektrochemicznych. Zaprezentowane połączenia hybrydowe zostały sprawdzone pod kątem możliwych zastosowań jako powierzchnie wykazujące aktywność w procesach elektroredukcji nadtlenu wodoru oraz jako podłoża SERS do detekcji sondy molekularnej wykazującej fluorescencję (rodamina 6G), stosowanej powszechnie do porównywania właściwości podłoży SERS.

Zamierzeniem naukowym pierwszego etapu badań była optymalizacja metod wytwarzania nanostruktur złota lub srebra stabilizowanych klastrami wielocentrowych ligandów kompleksujących o różnej odporności na wymywanie z warstw katalizatora w warunkach uprzywilejowanej hydrolizy ($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ lub $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). Jednoetapowa procedura syntezy układów metalicznych powlekanych warstwą poliokso metalanów polegała na redukcji jonów prekursora za pomocą sprotonowanej formy jednostki Keggina – heteropolibłękitu.

Wybór alternatywnej klasy modyfikatorów względem samoorganizowanych warstw organicznych umożliwił precyzyjną kontrolę morfologii struktur bez blokowania dostępu substancji elektroaktywnej do powierzchniowych centrów katalitycznych. W odróżnieniu od pasywnujących otoczek alkanotiolowych, nieorganiczne stabilizatory podlegały kontrolowanemu wymywaniu z warstw nanostrukturalnych z uwagi na ograniczoną stabilność ligandów w środowisku o odczynie lekko kwasowym co zostało wykazane i szeroko przedyskutowane w części eksperymentalnej rozprawy

doktorskiej. Na podstawie charakterystyki mikroskopowej nanostrukturalnych filmów metalicznych udowodniono pozytywny wpływ obecności otoczki modyfikującej warstwy nanocząstek na spowolnienie procesów ich organizacji w większe ugrupowania.

Ważnym osiągnięciem niniejszej rozprawy było wykazanie, iż struktura macierzystych jednostek Keggina nie ulega niekorzystnym zmianom po etapie chemisorpcji anionu na filmie nanostrukturalnym niezależnie od rodzaju rdzenia metalicznego i wybranego typu stabilizatora.

Różnice w odpowiedzi spektralnej obserwowane na absorpcyjnych i rozproszonych widmach w podczerwieni filmów nanometalicznych świadczyły jednak o odmiennym sposobie unieruchamiania otoczki modyfikującej na warstwie katalizatora. Zmiany w intensywności i położeniu pasm odpowiadającym POM obserwowane po etapie immobilizacji na rdzeniach nanostruktur Au lub Ag powiązано z innym sposobem oddziaływania ligandów z powierzchnią metalicznego złota i srebra.

Spektroskopia odbiciowa w podczerwieni (IRRAS) stanowiła uzupełnienie tych badań z uwagi na możliwość śledzenia organizacji heteropolianionów na makroskopowych formach litego metalu. Wykorzystanie absorpcyjno-refleksyjnej techniki IR umożliwiło powiązanie efektu skali powierzchni metalicznej ze sposobem unieruchamiania ligandów kompleksujących.

Kontrolowane usuwanie heteropolianionów z powierzchni cząstek metalicznych zorganizowanych w układ kompozytowy zostało przeprowadzone przy wykorzystaniu metod elektrochemicznych. Właściwości katalityczne badanych materiałów hybrydowych były sprawdzane w modelowej reakcji konwersji nadtlenu wodoru do wody wspomaganą obecnością warstwy kompozytowej.

Udowodniono, że częściowe usunięcie otoczek stabilizatora prowadzi do tworzenia elektroaktywnych produktów degradacji polioksoetalanu o zdolności do mediacji ładunku realizowanej na drodze zateżania kationów wodorowych na granicy faz elektrolit – nanocząstka. Zwiększenie dostępności powierzchni katalitycznej dla substancji elektroaktywnej oraz dostarczanie jonów H^+ pełniących kluczową rolę w mechanizmie elektroredukcji H_2O_2 przyczyniło się do wzrostu zdolności katalitycznych nanostruktur oraz układów hybrydowych będących wynikiem połączenia MNPs – POM z materiałem zawierającym zdefektowaną strukturę grafenu (ERGO).

Różnice w oddziaływaniu wielocentrowych ligandów Keggina (bazujących na rdzeniach Si–W oraz P–Mo) z nanostrukturami złota i srebra okazały się korzystne w zastosowaniach elektrochemicznych sprzyjając usuwaniu jednostek Keggina luźniej związanych z powierzchnią metaliczną. Słabsze oddziaływanie jednostek SiW_{12} z katalizatorem metalicznym przyczyniło się do wzrostu efektywności jego reorganizacji na powierzchni nanostruktur w warunkach kontrolowanej hydrolizy. W konsekwencji, tworzenie prostszych ugrupowań Keggina o silnych właściwościach do mediacji ładunku stało się uprzywilejowane.

Udowodniono, że układy katalityczne nanostruktur metali w połączeniu z zredukowanym tlenkiem grafenu wykazują bardziej korzystne wartości parametrów katalitycznych w porównaniu do tych, które otrzymano dla niezależnie działających warstw MNPs – POM i ERGO.

Wykazano, iż efekt synergii we właściwościach elektrokatalitycznych obserwowany dla układów hybrydowych jest prawdopodobnie złożeniem kilku czynników: wysokiego przewodnictwa i transportu elektronowego nanostruktur metalicznych oraz rozbudowanej powierzchni geometrycznej zredukowanego tlenku grafenu bogatej w defekty strukturalne. Aktywne katalitycznie nanostruktury zwiększają przewodnictwo warstwy hybrydowej umożliwiając przeskoki elektronów między sąsiadującymi nanostrukturami. Obecność śladowej ilości heteropolianionów wpływa na wzrost charakteru hydrofilowego kompozytu i przyczynia się do zwiększenia powinowactwa cząsteczek substancji elektroaktywnej do centrów katalitycznych zlokalizowanych na powierzchni MNPs.

Niezwykle istotny obszar badań dotyczył próby porównania zdolności elektrokatalitycznych wybranych układów przy użyciu metod potencjostatycznych, które wykonano w warunkach hydrodynamicznych wykorzystując wirującą elektrodę dyskową. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów dla wszystkich analizowanych powierzchni wykreślono krzywe kalibracyjne oraz wyznaczono parametry analityczne (czułość, limit detekcji) istotne w celach porównawczych.

W oparciu o uzyskane dane eksperymentalne udowodniono, że nanostruktury złota otoczone samoorganizowaną, pojedynczą warstwą ligandów kompleksujących $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ lub $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ wykazują zbliżoną czułość względem substancji elektroaktywnej, jednak niższe limity detekcji H_2O_2 otrzymane w układzie z heteropolianionami $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ przemawiają na korzyść wykorzystania struktur AuPMo_{12} w tym zastosowaniu katalitycznym.

Parametry analityczne wyznaczone dla monowarstw $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ oddziałujących z powierzchnią nanostrukturalnego srebra świadczyły o znaczących różnicach w wykrywalności H_2O_2 na pojedynczych filmach AgSiW_{12} , które można wprost powiązać z odmienną morfologią obiektów nanometrycznych oraz stopniem udekorowania ich powierzchni będących konsekwencją innej długości fazy wzrostu. Udowodniono, że cząstki $\text{AgSiW}_{12}\text{S}$ charakteryzuje wyższa czułość i niższe limity detekcji w porównaniu do $\text{AgSiW}_{12}\text{L}$.

Wytworzone układy nanostrukturalne typu core – shell bazujące na rdzeniach metalicznego srebra lub złota dekorowanych samoorganizowaną warstwą poliokso metalanów zostały w finalnym etapie badań sprawdzone pod kątem potencjalnego zastosowania jako podłoża do detekcji SERS. Warstwa ugrupowań Keggina immobilizowana na cząstkach nanoskopowego Au lub Ag pełniła jednocześnie funkcję stabilizatora względem powierzchni metalicznej zmniejszając prawdopodobieństwo organizacji nanostruktur w większe podjednostki oraz ograniczała kontakt z tlenem atmosferycznym spowalniając procesy starzenia.

Głównym celem kolejnego podrozdziału pracy doktorskiej było przetestowanie wybranych struktur MNPs – POM osadzanych na nośniku węglowym jako podłoży do wykrywania śladowych stężeń rodaminy 6G (R6G) oraz 4 – aminotiofenolu (4 – ATP). W przypadku niektórych powierzchni przeprowadzono również eksperymenty porównujące efektywność wzmocnienia widma ramanowskiego R6G na podłożach zawierających nanostruktury metaliczne związane z wyjściowymi jednostkami POM oraz produktami ich częściowej hydrolizy. Dla wybranego układu core – shell wykazującego najlepszą zdolność do wzmacniania widma sondy molekularnej podjęto próbę powiązania obserwowanego efektu z charakterystyką spektroskopową nanostruktur w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego.

Poliokso-metalany bazujące na odmiennych centrach kwasotwórczych wykazują różną zdolność do ulegania procesom chemisorpcji na nanostrukturalnych powierzchniach metalicznych oraz charakteryzują się odmienną stabilnością w warunkach sprzyjających hydrolizie, co zostało udowodnione w części eksperymentalnej rozprawy. Kontrolowane usuwanie jednostek POM luźniej związanych z nanocząstką umożliwiło częściowe odsłonięcie powierzchni metalicznej. W przypadku większości badanych układów zmniejszenie zawady sferycznej stabilizatora na warstwie nanostruktur miało korzystny wpływ na wzmocnienie widma SERS sondy molekularnej. Szczególnie interesujący okazał się być układ, w którym oddziaływanie między ligandem (SiW_{12}) unieruchomionym na powierzchni nanostruktur ($\text{AgSiW}_{12}\text{L}$) umożliwiło zwiększenie gęstości elektronowej w obrębie rdzeni metalicznych na skutek przeniesienia elektronu z poziomów energetycznych ligandu. W tym szczególnym przypadku usunięcie jednostek stabilizatora zablokowało ścieżkę transferu gęstości elektronowej między ligandem a podłożem metalicznym i przyczyniło się do pogorszenia wzmocnienia SERS modelowej cząsteczki.

Finalny etap badań został poświęcony wykonaniu kompleksowych badań elektrochemicznych i spektroskopowych w zakresie wytworzenia i scharakteryzowania kompozytowych filmów tlenek grafenu/redukowany tlenek grafenu (GO/RGO) w połączeniu z nanocząstkami srebra (AgNPs). W tej części pracy skupiono się na sposobie funkcjonalizacji matryc rozpraszających by zapewnić efektywne unieruchamianie nanostrukturalnych form metalicznego srebra otrzymanych na powierzchniach elektrod węglowych (GC) modyfikowanych tlenkiem grafenu przy wykorzystaniu metod chronoamperometrycznych.

W prezentowanych badaniach zastosowano nowatorskie podejście do wytwarzania AgNPs na warstwie GO/NH_3 lub ERGO/NH_3 , która służyła jako nośnik dla elektroosadzanych struktur srebra. Spodziewany wzrost stopnia pokrycia powierzchni AgNPs w środowisku zaadsorbowanego amoniaku był uzasadniony aktywowaniem procesu nukleacji i zwiększeniem efektywności tworzenia układów metalicznych na materiale elektrodowym w następstwie usprawnionego wychwytywania kationów

srebra z fazy objętościowej, prowadząc do otrzymania kompleksów $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ na granicy faz elektroda – elektrolit.

Przeprowadzono proces optymalizacji warunków osadzania nanocząstek AgNPs na wytworzonych matrycach realizowany poprzez modyfikację parametrów pomiaru chronoamperometrycznego (potencjał redukcji, czas). Uzyskane dane eksperymentalne zostały przedyskutowane w oparciu o związek między morfologią nanoporowatego filmu (zawierającego cząstki o zdefiniowanej wielkości i kształcie) a wartościami współczynników wzmocnienia widma ramanowskiego cząsteczki podlegającej detekcji.

Wszystkie wytworzone powierzchnie kompozytowe bazujące na arkuszach grafenowych i nanostrukturach metalicznych o powierzchni odkrytej bądź funkcjonalizowanej jednostkami Keggina sprawdzano pod kątem wykorzystania jako podłoża do detekcji molekuł wykazujących fluorescencję. Wyniki uzyskane z przeprowadzonych pomiarów przedyskutowano w oparciu o różnice w mechanizmie wzmocnienia SERS.

Pozycje literaturowe opublikowane w trakcie studiów doktoranckich:

- 1) **S. Berbeć**, S. Żołądek, P. Wasilewski, A. Jabłońska, P. Kulesza, B. Pałys, *Electrochemically Reduced Graphene Oxide – Noble Metal Nanoparticles Nano hybrids for Sensitive Enzyme-Free Detection of Hydrogen Peroxide*, *Electrocatalysis* 11 (2020) 215–225
- 2) A. Słoniewska, M. Kasztelan, **S. Berbeć**, B. Pałys, *Influence of buffer solution on structure and electrochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) hydrogels*, *Synthetic Metals* 263 (2020) 116363
- 3) **S. Berbeć**, S. Żołądek, P. Kulesza, B. Pałys, *Silver nanoparticles stabilized by polyoxotungstates. Influence of the silver -polyoxotungstate molar ratio on UV/Vis spectra and SERS characteristics*, *The Journal of Electroanalytical Chemistry* 854 (2019) 113537
- 4) A. Jabłońska, **S. Berbeć**, A. Świetlikowska, M. Kasztelan, Barbara Pałys, *Reduced Graphene Oxide for Biosensing and Electrocatalytic Applications*, Wiley Scrivener, Handbook of Graphene: Biosensors and Advanced Sensors 6 (2019) ISBN: 978-1-119-46974-2
- 5) A. Jabłońska, A. Jaworska, M. Kasztelan, **S. Berbeć**, B. Pałys, *Graphene and Graphene Oxide Applications for SERS Sensing and Imaging*, *Current Medicinal Chemistry*, *Current Medicinal Chemistry* 26 (38) (2019) 6878-6895
- 6) **S. Berbeć**, S. Żołądek, A. Jabłońska, B. Pałys, *Electrochemically reduced graphene oxide on gold nanoparticles modified with a polyoxomolybdate film. Highly sensitive non-enzymatic electrochemical detection of H_2O_2* , *Sensors and Actuators B: Chemical* 258 (2018) 745-756
- 7) **S. Berbeć**, R. Dec, D. Molodenskiy, B. Wielgus-Kutrowska, C. Johannessen, A. Hernik-Magoń, F. Tobias, A. Bzowska, G. Ścibisz, T. A. Keiderling, D. Svergun, W. Dzwolak, *β -Type Amyloidlike Fibrils of Poly-L glutamic Acid Convert into Long, Highly Ordered Helices upon Dissolution in Dimethyl Sulfoxide*, *The Journal of Physical Chemistry B* 122 (50) (2018) 11895-11905

Wiedza naukowa zawarta w publikacjach oznaczonych numerami (1,3,4,5,6) została zaprezentowana w części teoretycznej i eksperymentalnej przedkładanej rozprawy doktorskiej.