

Autoreferat rozprawy doktorskiej

**„Wykorzystanie nanostrukturalnych materiałów węglowych w czujnikach potencjometrycznych”**

Promotor pracy: prof. dr hab. Agata Michalska-Maksymiuk

Elektrody jonoselektywne są jednymi z najczęściej stosowanych, a zarazem jednymi z lepiej poznanych, czujników potencjometrycznych. Wykorzystanie ich pozwala na oznaczanie aktywności wolnych jonów więcej niż 60 analitów. Unikalne właściwości elektrod jonoselektywnych sprawiają, że pomimo wielu opublikowanych prac z tej dziedziny cieszą się one ciągłym zainteresowaniem badawczym. Warunki stawiane elektrodom jonoselektywnym, ale także wymagania związane z warunkami pracy powodują, że ciągle istotne są badania dotyczące otrzymywania elektrod bez roztworu wewnętrznego, a w szczególności jednorazowych (tj. wykorzystywanych przez godziny pomiarów) czujników o uproszczonej konstrukcji. W ostatnich latach obserwuje się coraz szersze zastosowanie mikro- i nanostruktur w konstrukcji jonoczułych sensorów potencjometrycznych. Materiały te mogą być wykorzystywane jako stały kontakt lub warstwy receptorowe w elektrodach jonoselektywnych jak również jako warstwy przetwornikowe w biosensorach. Jednymi z najczęściej stosowanych, dzięki swym unikalnym właściwościom, są materiały węglowe: nanorurki węglowe (CNTs) i zredukowany tlenek grafenu (RGO).

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wykorzystanie zredukowanego tlenku grafenu i nanorurek węglowych jako warstw przetwornikowych w elektrodach jonoselektywnych czułych na jony potasowe z typową membraną z poli(chlorku winylu). Istotnym elementem przeprowadzonych badań było również wykorzystanie nanomateriałów węglowych do otrzymania alternatywnych membran, w których materiały te po modyfikacji np. ligandami kolorymetrycznymi mogą pełnić rolę warstw receptorowych na wybrane jony.

W pracy przedstawiłam badania dotyczące czujników potencjometrycznych wykorzystujących jako warstwę przetwornikową zredukowany tlenek grafenu. Uzyskane wyniki pokazują, że materiał ten z powodzeniem może być stosowany jako warstwa stałego kontaktu w elektrodach jonoselektywnych czułych na jony  $K^+$ . Sensory zawierające, jako warstwę przetwornikową, RGO charakteryzowały się granicą wykrywalnością wynoszącą  $10^{-6,9}$  M i wysoką stabilnością potencjału w dłuższym okresie (SD od średniej wartości potencjału wynoszące  $\pm 4$  mV). Otrzymane elektrody zawierające jako stały kontakt RGO charakteryzowały się bardziej korzystnymi parametrami analitycznymi niż opisane równolegle w literaturze wykorzystujące ten materiał jako stały kontakt.

W dalszym etapie badań podjęłam próbę wyeliminowania typowo stosowanych matryc membrany poprzez zastąpienie ich warstwami modyfikowanych nanomateriałów pełniących rolę warstw receptorowych. Rozwiązanie to jest atrakcyjne między innymi dlatego, że pozwala wykorzystać (dzięki immobilizacji na powierzchni nanostruktur) związki o znacznej selektywności, które nie są odpowiednie do stosowania w membranach z poli(chlorku winylu) lub z poliakrylanów. Mogą to być np. ligandy stosowane w kompleksometrii i dzięki temu możliwe staje się opracowanie sensorów czułych na jony trudno poddające się analizie potencjometrycznej (dla których nie opracowano odpowiednich lipofilowych jonoforów). Zastosowanie 1-(2-pirydylazo)-2-naftolu do modyfikacji zredukowanego tlenku grafenu pozwoliło otrzymać elektrody czułe na jony  $Zn^{2+}$  charakteryzujące się granicą wykrywalności wynoszącą  $10^{-4,5}$  M.

Zbadałam również wpływ związków powierzchniowo czynnych stosowanych do stabilizacji zawiesin nanorurek węglowych na parametry analityczne elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem. W badaniach wykorzystałam dodecylosiacczan sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu – typowo stosowane surfaktanty, ale także chlorek cetylotrimetyloamoniowy oraz sodową sól karboksymetylocelulozy (NaCMC) (stosowaną do dyspersji nanorurek węglowych wykorzystywanych w nanoelektronice). Najbardziej korzystne parametry, w tym wysoką stabilność rejestrowanego potencjału w dłuższym okresie czasu, uzyskałam dla elektrod z warstwą stałego kontaktu MWCNTs-CMC. Wysoką stabilność wskazań potencjałowych tych czujników można przepisać temu, że warstwa nanorurek węglowych, którą otrzymano poprzez nakropienie zawiesiny CNTs dyspergowanych

w karboksymetylocelulozie, nie jest ani bardzo hydrofilowa, ani bardzo hydrofobowa, o czym świadczy otrzymana wartość kąta zwilżania. Obecność licznych przeciwjonów sodowych w NaCMC pomaga w zapewnieniu szybkiej wymiany jonowej między warstwą stałego kontaktu a membraną jonoselektywną zwiększając tym samym stabilność rejestrowanego potencjału. Przeprowadzone pomiary pokazują, że NaCMC może być ważną alternatywą dla innych, do tej pory stosowanych związków. Pomimo stosowania z powodzeniem karboksymetylocelulozy w układach elektronicznych (tj. w tranzystorach polowych), w świetle mojej wiedzy nigdy wcześniej nie zastosowano NaCMC do otrzymania zawiesziny CNTs wykorzystywanych jako warstwa stałych kontaktach w czujnikach potencjometrycznych.

W pracy podjęłam również próbę wykorzystania reagentów redoks (nie tworzących układu redoks) do stabilizacji potencjału standardowego ( $E^0$ ) elektrod jonoselektywnych. Do tego celu wykorzystano porfiryne kobaltu(II) (Por(Co(II))) (katalizatora redukcji tlenu, który dodatkowo stabilizuje potencjał redoks) i korolę kobaltu(III) (Cor(Co(III))). We współpracy z grupą prof. Paolesse z Uniwersytetu Tor Vergata w Rzymie otrzymałam elektrody jonoselektywne czułe na jony  $K^+$  wykorzystujące Por(Co(II)) i Cor(Co(III)) jako dodatek do warstwy przetwornikowej z nanorurek węglowych. Korzystnym efektem jest częściowe, samorzutne przeniesienie porfiryny i koroli do fazy membrany podczas otrzymywania czujników. Zastosowanie porfirynoid znanych z oddziaływań z anionami powoduje występowanie pożądanego efektu, jakim jest gradient stężenia wymiennicza jonowego w fazie membrany. Skutkowało to obniżeniem granicy wykrywalności elektrod jonoselektywnych ( $LD = 10^{-8,3}$  M). Zastosowanie porfiryny i koroli pozwoliło otrzymać jednorazowe sensory potencjometryczne o powtarzalnej (dla danej serii przygotowanych elektrod) wartości  $E^0$ , dla których odchylenia standardowe od średniej wartości dla 6 elektrod wynosiło  $\pm 0,6$  mV. Uzyskane rezultaty otwierają drogę do wykorzystania tego typu sensorów jako elektrod niewymagających kalibracji każdego z czujników przed wykorzystaniem.

W pracy przedstawiłam również wyniki badań dotyczące otrzymania jednorazowych elektrod jonoselektywnych na nieprzewodzącym podłożu wykorzystujących jako warstwę przetwornikową i wyprowadzenie elektryczne zredukowany tlenek grafenu lub nanorurki węglowe. Ze względu na niekorzystny

wpływ związków powierzchniowo czynnych na parametry analityczne czujników potencjometrycznych do zawiesiny nanomateriałów węglowych dodałam poli(chlorek winylu) - polimer typowo stosowany jako matryca membrany. W takiej sytuacji możliwe było wyeliminowanie surfaktantów (stosowanych w celu uzyskiwania dyspersji nanomateriałów) i uzyskanie sensorów charakteryzujących się lepszymi lub co najmniej porównywalnymi parametrami analitycznymi jak sensory jednorazowe wykorzystujące te materiały opisane w literaturze.

Otrzymałam również, we współpracy z grupą prof. Lugliego z Katedry Nanoelektroniki z Politechniki w Monachium, elektrody jonoselektywne w pełni zautomatyzowanym procesie, gdzie wszystkie elementy czujnika (wyprowadzenie elektryczne i zarazem warstwa przetwornikowa, warstwa izolacyjna oraz membrana) zostały otrzymane metodą napyłania (*spray-coating*). Otrzymane sensory charakteryzowały się parametrami porównywalnymi/lepszymi od parametrów jednorazowych sensorów potencjometrycznych wykorzystujących nanorurki węglowe, opisanych w literaturze. Zastosowanie metody napyłania do otrzymywania elektrod jonoselektywnych może ułatwić wytwarzanie czujników na masową skalę, a tym samym obniżyć koszt otrzymania czujników i uzyskać sensory nominalnie o takich samych parametrach elektrochemicznych.

Wyniki rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w pięciu oryginalnych publikacjach, w czasopismach o zasięgu międzynarodowym takich jak: *Analyst*, *Talanta* oraz *Electroanalysis* oraz były częściowo finansowane i realizowane w ramach projektu programu Ventures Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (VENTURES/2012-9/5).