

## **Autoreferat rozprawy doktorskiej**

### **Funkcjonalizacja powierzchni elektrod środowiskowo czułymi żelami polimerowymi. Aspekty analityczne i fizykochemiczne**

Promotor pracy prof. dr. hab. Zbigniew Stojek

Modyfikacja powierzchni elektrod jest silnie rozwijającym się trendem w elektrochemii. Pozwala ona na nadanie nowych cech i zastosowań niezmodyfikowanym elektrodom. Elektrody, których powierzchnie zostały pokryte hydrożelami reagującymi na zmianę warunków zewnętrznych, stają się tym samym czułymi na zmianę warunków środowiskowych. Tak zmodyfikowane elektrody tworzą przełączane układy regulowane różnymi sygnałami chemiczno-fizycznymi, ponieważ charakterystyczną cechą żeli polimerowych jest uleganie objętościowemu przejściu fazowemu. Pod wpływem zmian czynników zewnętrznych żel kurczy się lub pęcznieje, a rozpuszczalnik jest uwalniany bądź pochłaniany z sieci polimerowej. Rodzaj bodźca, na który żel jest czuły zależy od zastosowanych w syntezie monomerów. Bodźcami tymi mogą być: temperatura, pH, pole elektryczne i inne. Wzrost zainteresowania badaczy wspomnianymi żelami nastąpił po pierwszym eksperymentalnym udowodnieniu w roku 1978 przez T. Tanakę istnienia zjawiska objętościowego przejścia fazowego żeli polimerowych. Zmiana stopnia napęcznienia żelu została wcześniej teoretycznie przewidziana przez K. Duška i D. Pettersona. Opublikowana przez nich praca postulowała zachodzenie szybkiej i odwracalnej zmiany objętości (przejścia fazowego) w materiałach żelowych wywołanej przez bodźce zewnętrzne. W ostatnich latach w badaniach nad żelami polimerowymi pojawiła się tendencja zmniejszenia rozmiaru żeli; otrzymano mikrożele oraz cienkie błony pokrywające powierzchnie elektrod. Wzrost zainteresowania tematyką żeli polimerowych związany jest z możliwością zastosowania ich w wielu obszarach: jako systemy kontrolowanego dostarczania i uwalniania substancji czynnych, sztuczne mięśnie, sztuczne tkanki i mikrouządzenia. Zakotwiczenie cienkich warstw na powierzchni elektrod poszerza ich stosowalność do konstrukcji czujników/bioczujników, przełączników oraz układów bramek logicznych. Żele zakotwiczone na powierzchniach elektrod, w konsekwencji zmiany warunków środowiskowych, zmieniają stan napęcznienia i wpływają tym samym na wysokość sygnału elektrochemicznego próbnika redoks. Z punktu widzenia zastosowań istotne jest określenie jak parametry warstwy (stopień napęcznienia, stopień usieciowania, obecność naładowanych grup) wpływają na transport próbników przez warstwy do powierzchni elektrody.

W niniejszej pracy przeprowadzono modyfikację elektrod i mikroelektrod żelami polimerowymi celem nadania im nowych właściwości. Otrzymanie inteligentnych systemów,

których praca kontrolowana jest przez bodźce zewnętrzne wymaga odpowiedniego zaprojektowania systemu elektroda-warstwa polimeru. Wpływ na działanie zmodyfikowanej elektrody powinien mieć zarówno skład filmu żelowego jak również metoda jego osadzania.

W ramach prowadzonych badań opracowano metodykę osadzania na powierzchni klasycznych elektrod i mikroelektrod cienkich warstw żeli polimerowych: termoczułego żelu poli-*N*-izopropylakryloamid, pNIPA, pH-czułego poliakrylanu sodu, pAS, i ich struktur topologicznych. Uzyskano również ich elektrochemiczną charakterystykę. Zastosowanie elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej (EIFRP) pozwoliło, bez wcześniejszej funkcjonalizacji powierzchni elektrody, jednocześnie spolimeryzować i zakotwiczyć wybrane błony hydrożelowe.

W pierwszym eksperymentalnym rozdziale pracy żelem wybranym do elektrosadzania na powierzchni elektrod platynowych był termoczuły poli(*N*-izopropylakryloamid) usieciowany *N,N'*-metylenobisakryloamidem (pNIPA). Polimer tworzący żel posiada dolną krytyczną temperaturę rozpuszczalność wynoszącą ok 33 °C. Poniżej tej temperatury występuje w stanie napęczniałym, natomiast powyżej tej temperatury jest w stanie skurczonym. Istotnym zagadnieniem jest wpływ zawartości łącznika w sieci na przepuszczalność błon hydrożelowych przed i po przejściu fazowym. Oprócz zawartości czynnika sieciującego, również stan napęcznienia żelu wpływa na strukturę sieci i tym samym wpływa na transport próbnika redoks, *1,1*-dimetanolferrocenu, w warstwie i odpowiedź elektrochemiczną zmodyfikowanej elektrody. Duża zmiana wielkości prądu umożliwia zastosowanie elektrody zmodyfikowanej żelem jako przełączalnej elektrody typu ON-OFF. Z analizy danych wynika, że 1% zawartość czynnika sieciującego jest optymalna. Dalsze badania transportu próbnika Fc(MeOH)<sub>2</sub> przez warstwy żelu wykonano dla różnych szybkości polaryzacji. Zaobserwowano, że w przypadku napęczniałych żeli zmiana szybkości polaryzacji (w badanym zakresie od 0,001 do 1 V·s<sup>-1</sup>) nie wpływała znacząco na kształt krzywych woltamperometrycznych. Natomiast powyżej temperatury przejścia fazowego obserwowana była zmiana kształtu dla małych szybkości polaryzacji. Ta zmiana kształtu, dla wszystkich stężeń czynnika sieciującego, związana była ze zmianą geometrii dyfuzji. Fakt ten wyjaśniono analizując strukturę warstwy żelu osadzonej na powierzchni elektrody. Przy większych szybkościach polaryzacji dyfuzja próbnika ograniczona jest do wnętrza kanałów skurczonego żelu. Wtedy możliwa jest jedynie dyfuzja liniowa, a rejestrowane krzywe mają kształt pików. Natomiast dla wolniejszych szybkości polaryzacji warstwa dyfuzyjna rozbudowuje się poza rejon warstwy żelu i gradient stężenia obejmuje również głębię roztworu. Wówczas udział dyfuzji liniowej w transporcie maleje, a rośnie udział dyfuzji sferycznej. W granicznym przypadku powstawały fale zamiast pików.

W kolejnym eksperymentalnym rozdziale opisane zostało tworzenie warstwy pNIPA oraz jej kopolimeru z akrylanem sodu (AS) na powierzchniach makro- i mikroelektrod. Wprowadzenie hydrofilowego komonomera do warstwy żelu prowadziło do uzyskania nowych właściwości: wzrostu stopnia napęcznienia oraz zmiany temperatury przejścia fazowego. Dokładnie zbadany został jeden z kluczowych parametrów: rozmiar/promień porów w warstwach żelowych. Wykorzystano w tym celu model Amsdena, w którym dyfuzja cząstek w żelu traktowana jest jako przypadkowe przemieszczanie się molekuł przez serię otworów/porów utworzonych pomiędzy łańcuchami sieci polimerowej. Zmiana współczynnika

dyfuzji próbnika w fazie żelowej,  $D_g$ , w stosunku do współczynnika dyfuzji w roztworze,  $D_0$ , wyrażona jest jako prawdopodobieństwo napotkania szeregu odpowiednich kanałów/porów. Wiadomo, że średni rozmiar porów determinuje właściwości transportowe istotne z punktu widzenia zastosowań warstw. Obliczono wielkości porów w warstwie pNIPA oraz p(NIPA-co-5%AS) w temperaturze poniżej przejścia fazowego. Promienie porów wynosiły odpowiednio 0,84 oraz 0,94 nm. Poprawność otrzymanych wielkości potwierdzono wykonując pomiary elektrochemiczne z zastosowaniem zsyntezowanych próbników redoks o różnym rozmiarze. Próbnik Fc-PEG135, którego średnica hydrodynamiczna była większa od średnicy porów w żelu, nie mógł swobodnie dyfundować w warstwie żelu i w tym przypadku woltamperometryczne prądy piku były bliskie zeru. Natomiast próbniiki posiadające średnice hydrodynamiczne mniejsze niż wyznaczona średnica porów mogły penetrować strukturę żelu i dawały dobrze ukształtowane krzywe woltamperometryczne.

W przypadku, gdy ideaą jest zachowanie niezmiennych charakterystycznych cech sieci pNIPA oraz pAS konieczne jest otrzymanie warstw o innej strukturze topologicznej, strukturą spełniającą te wymagania są przenikające się sieci polimerowe (IPN). W strukturach IPN dwie sieci wzajemnie się przenikają, ale nie są związane chemicznie. Dotychczas IPN otrzymywane były tylko w postaci makro- i mikrożeli. W niniejszej pracy otrzymano cienkie błonki IPN. Do otrzymania ich konieczne było dobranie odpowiedniej metody osadzania. Wybrano sekwencyjną metodę osadzania z zastosowaniem elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej. Wykorzystanie mikrowagi kwarcowej pozwoliło monitorować proces osadzania. Ze względu na specyficzność IPN właściwości pojedynczych sieci polimerowych pozostały niezmiennione. Utworzone warstwy polimerowe wykazywały zarówno czułość temperaturową, charakterystyczną dla żelu poli(*N*-izopropylakryloamidowego) (pNIPA) jak i czułość na zmianę pH charakterystyczną dla żelu poliakrylanu sodu (pAS). Zostało to zbadane metodą woltamperometrii cyklicznej, mikrowagi kwarcowej i spektroskopii impedancyjnej. W ten sposób otrzymane zostały warstwy czułe na dwa bodźce. Widać, że w zależności od zastosowanej procedury (jednoetapowej z mieszaniny monomerów lub dwuetapowej/sekwenyijnej) możliwe jest uzyskanie warstw z tych samych monomerów o znacznie różniących się właściwościami.

W ostatnim rozdziale wybrano żel czuły na pH (pAS) i sprawdzono skuteczność EIFRP do osadzania warstw na powierzchniach elektrod oraz mikroelektrod. Możliwe stało się zbadanie transportu zarówno dyfuzyjnego jak również dyfuzyjno-migracyjnego. Zastosowanie warstw pAS pozwoliło na zbadanie wpływ jonizacji sieci na transport próbników. W tej części pracy, jako próbniiki redoks, zastosowane zostały pochodne ferrocenu posiadające dodatnio lub ujemnie naładowane grupy funkcyjne: odpowiednio heksafluorofosforan ferrocenylometylotrimetyloamoniowy, FcN<sup>+</sup>, oraz kwas ferrocenylometylo-2-merkaptio-1-propanosulfonowy, FcS<sup>-</sup>. W przypadku utleniania ujemnie naładowanego próbnika wkład migracyjny powodował wzrost prądów stacjonarnych, natomiast w przypadku utleniania dodatnio naładowanego próbnika powodował zmniejszenie całkowitego sygnału prądowego. W obydwu przypadkach pomimo obecności zjonizowanej sieci pAS zmiany prądów spowodowane niedoborem elektrolitu podstawowego były dobrze zgodne z wartościami teoretycznymi.