

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

„Elektrochemiczne, mikroskopowe i spektroskopowe badania właściwości wielowarstw polielektrolitowych osadzanych na powierzchniach złota i grafitu”

Promotor: prof. dr hab. Marek Szklarczyk

Przedmiotem moich badań były wielowarstwy polielektrolitowe (*ang. polyelectrolyte multilayers, PEM*). Jest to rodzaj nanostruktury materii miękkiej, ultracienki film organiczny o grubościach rzędu pojedynczych nanometrów. Składa się on z łańcuchów przeciwnie naładowanych polielektrolitów ułożonych w kolejne warstwy, osadzonych na stałym substracie. Najistotniejszą inspiracją dla moich badań były prace *Gero Dechera* i *Jong-Dal Honga* z początku lat 90-tych dwudziestego wieku, którzy jako pierwsi stworzyli podobne warstwowe nanostruktury składające się z przeciwnie naładowanych makromolekuł. Ich publikacje stały się początkiem całej gałęzi nauk na styku fizyki i chemii, zajmującej się projektowaniem oraz badaniem właściwości fizykochemicznych wielowarstw polielektrolitowych.

Badane przez mnie wielowarstwy osadzane były techniką warstwa-po-warstwie opracowaną przez *Gero Dechera*. Otrzymane struktury badane były za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej oraz różnych technik z zakresu mikroskopii sił atomowych. Całość uzupełniona była badaniami XPS osadzonych wielowarstw, w celu identyfikacji ich składu chemicznego.

Celami pracy było:

- Zbadanie różnic w oddziaływaniach polielektrolit-złoto oraz polielektrolit-HOPG
- Określenie grubości osadzonych wielowarstw w zależności od liczby i kolejności osadzania polielektrolitów oraz użytego substratu
- Opracowanie metody pomiarów adhezji wielowarstw (powietrze/roztwór)
- Zbadanie właściwości adhezyjnych wielowarstw w zależności od liczby i kolejności osadzonych polielektrolitów
- Zbadanie przepuszczalności wielowarstw dla niewielkich naładowanych molekuł w zależności od liczby oraz kolejności osadzonych polielektrolitów

Praca podzielona jest na trzy główne rozdziały – literaturowy, doświadczalny oraz rozdział zawierający dyskusję otrzymanych wyników. W części literaturowej skupiam się przede wszystkim na opisie różnic pomiędzy roztworami polielektrolitów oraz elektrolitów małocząsteczkowych oraz na możliwych makrostrukturach tworzonych przez polielektrolity w roztworach oraz na powierzchniach ciał stałych (kompleksy, wielowarstwy). Podaję także przykłady badań tych układów przy użyciu technik elektrochemicznych oraz mikroskopowych. W części doświadczalnej opisuję używane techniki badawcze oraz zasady ich działania. Rozdział trzeci zawiera opis i dyskusję wyników.

Badane wielowarstwy składały się z anionowego poli(p-styrenosulfonianu sodu) (PSS) oraz kationowej poli(etylenoiminy) w formie rozgałęzionej. Przebadane zostały układy wielowarstwowe składające się z od 1 do 10 warstw polielektrolitów. Wielowarstwy różniły się także kolejnością osadzania polielektrolitów, co skutkowało innym ładunkiem znajdującym się na zewnątrz warstwy (polielektrolit osadzany jako ostatni) oraz polielektrolitem osadzonym jako pierwszy. Za pomocą techniki nanolitografii AFM zmierzona została grubość wielowarstw. Średnia grubość jednej dwuwarstwy (1 warstwy PEI i 1 PSS) na złocie wynosiła ok. 4-5 nm, na HOPG ok. 6-8 nm. Różnice w morfologii badanych PEM zostały wytłumaczone przez wpływ hydrofobowości/hydrofilowości substratu oraz PEI jako promotora dalszej adsorpcji, jeśli był to polielektrolit osadzany jako pierwszy. Porowatość wielowarstw badana była za pomocą próbnika redoks (jonów żelazicyjankowych) w technice woltamperometrii cyklicznej. Najbardziej przepuszczalne były wielowarstwy zakończone PEI oraz te o najmniejszej grubości. Na przepuszczalność miał wpływ ładunek polielektrolitu osadzonego jako ostatni.

Właściwości adhezyjne PEM badane były za pomocą sondy borokrzemianowej w trybie spektroskopii sił AFM. Odmienny charakter krzywych dla wielowarstw zakończonych PEI lub PSS uniemożliwiał bezpośrednie porównanie mierzonych sił adhezji lub wykorzystanie typowych modeli teoretycznych, jak model Johnsona-Kendalla-Robertsza (JKR). Opracowana w czasie analizy wyników metodologia umożliwiła porównanie ilościowe oparte na pracy adhezji powierzchni wielowarstw. Otrzymane wyniki pozostawały zgodne z modelem JKR (dla krzywych sił o typowym kształcie) ale pozwoliły także na obliczenie pracy adhezji dla krzywych posiadających wielokrotne minima, oznaczające stopniowe zrywanie oddziaływań sonda-powierzchnia. Wielowarstwy zakończone rozgałęzioną, kationową PEI wykazywały większą pracę adhezji (max. 1,6 mJ/m²) niż te zakończone PSS (max. 0,9 mJ/m²). Badania XPS potwierdziły obecność polielektrolitów na osadzanych powierzchniach oraz wzrost grubości PEM wraz z kolejnymi cyklami osadzania.

Zrealizowane badania pozwoliły osiągnąć założony cel pracy. Część wyników prezentowanych w pracy doktorskiej (dotycząca właściwości adhezyjnych PEM) została opublikowana w jednej publikacji, której jestem głównym autorem. Pozostałe wyniki stanowią materiał dla dwóch kolejnych publikacji, które obecnie są w przygotowaniu.

[1] B. Czerwieniec, M. Strawski, L. H. Granicka, and M. Szklarczyk, "AFM study of adhesion and interactions between polyelectrolyte bilayers assembly," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 555, pp. 465–472, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.07.006.