

Kraków, 31.07.19

Julia Maciejewska-Prończuk

MECHANIZM TWORZENIA WARSTW NANOCZĄSTEK METALI SZLACHETNYCH NA POWIERZCHNIACH MIĘDZYFAZOWYCH CIAŁO STAŁE – ELEKTROLIT

W pierwszej części niniejszej pracy dokonano obszernego przeglądu literaturowego, w którym opisano metody syntezy nanocząstek złota oraz ich zastosowania. Przedstawiono zalety i wady metod dyspersyjnych i kondensacyjnych, wśród których największe znaczenie ma metoda redukcji chemicznej oraz metody fotochemiczne i elektrochemiczne. Wykazano, że zainteresowanie nanocząstkami złota związane jest z rosnącą ilością ich zastosowań w praktyce, np. w katalizie gdzie są stosowane m.in. w procesie utleniania tlenku węgla (II) oraz uwodornieniu węglowodorów nienasyconych. Ze względu na bardzo dobre przewodnictwo elektryczne nanocząstki znalazły również zastosowanie w elektronice m.in. w nośnikach pamięci i ogniwach fotowoltaicznych. Ich biokompatybilność umożliwia zastosowanie do celów medycznych i biotechnologicznych w postaci biosensorów. Specyficzne właściwości nanocząstek złota przyczyniły się do ich zastosowania w wielu technikach badawczych. Znaczna gęstość pozwala na poprawę wykrywalności biomolekuł metodami grawimetrycznymi, natomiast dzięki zjawisku rezonansu plazmonowego są szeroko stosowane w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS).

Ze względu na znaczący obszar zastosowań, szczególnie w postaci monowarstw, rośnie zapotrzebowanie na opracowanie efektywnych metod osadzania nanocząstek złota na powierzchniach ciał stałych. Dlatego, w drugiej części przeglądu literaturowego opisano metody tworzenia monowarstw i biwarstw nanocząstek złota, m.in. metodę strącania chemicznego, metody elektroforetyczne, zanurzeniowe, technikę Langmuir-Blodgett oraz technikę samoorganizacji. Mimo licznych doniesień literaturowych dotyczących tych zagadnień wykazano, że brakuje systematycznych badań, które obejmowałyby pełną charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych warstw nanocząstek oraz opis ilościowy kinetyki ich tworzenia za pomocą modeli teoretycznych.

Z tego względu głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było określenie mechanizmów tworzenia warstewek nanocząstek złota na powierzchniach ciało stałe/roztwór elektrolitu, szczególnie aspektów kinetycznych tych procesów, dotychczas nie badanych w literaturze przedmiotu.

W pierwszym etapie badań wykonano syntezy nanocząstek złota o kontrolowanym rozmiarze, charakteryzujących się ujemnym i dodatnim ładunkiem powierzchniowym. Przeprowadzono ich obszerną charakterystykę fizykochemiczną obejmującą wyznaczenie

kształtu i rozkładu wielkości, określenie ruchliwości elektroforetycznej oraz potencjału zeta w szerokim zakresie siły jonowej i pH, a także pomiary absorpcji suspensji w obszarze UV-vis. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono ilość ładunków nieskompensowanych oraz gęstość ładunku elektrycznego nanocząstek. Uzyskane dane eksperymentalne dostarczyły istotnych informacji na temat stabilności nanocząstek złota oraz pozwoliły określić adekwatne warunki fizykochemiczne ich efektywnego osadzania na powierzchniach międzyfazowych.

Następnym etapem badań było określenie kinetyki osadzania nanocząstek na powierzchni sensorów złotych i krzemowych za pomocą mikrowagi kwarcowej z monitorowaniem dyssypacji energii (QCM-D). Warstwy nanocząstek złota obrazowano również przy pomocy mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Uzyskano homogeniczne monowarstwy o kontrolowanym stopniu pokrycia i strukturze opisywanej radialną funkcją korelacyjną. Przy użyciu tych metod określono wpływ siły jonowej, pH, stężenia suspensji oraz intensywności przepływu na kinetykę tworzenia monowarstw i biwarstw nanocząstek złota. Przeprowadzono systematyczne pomiary desorpcji przy pomocy QCM-D, które potwierdziły dużą stabilność tworzonych warstw w warunkach intensywnych przepływów. Wyniki doświadczalne interpretowano teoretycznie za pomocą rozszerzonego modelu losowej sekwencyjnej adsorpcji eRSA.

Przeprowadzone badanie pozwoliły określić mechanizmy osadzania nanocząstek złota na powierzchniach sensorów złotych i krzemowych o różnej topografii. Wykazano, że dla krótkich czasów osadzania wzrost pokrycia zależy jedynie od stężenia suspensji oraz prędkości przepływu, co świadczy o dominującej roli transportu we wnętrzu. Wartość pokrycia maksymalnego zależy natomiast od oddziaływań elektrostatycznych między osadzonymi cząstkami kontrolowanych siłą jonową i pH. Ponadto, porównanie pokryć uzyskanych metodami grawimetrycznymi i mikroskopowymi pozwoliło na wyznaczenie współczynnika przenoszenia masy a tym samym hydratacji dynamicznej zaadsorbowanych makromolekuł (cząsteczek białek) dla dowolnych warunków transportu. W związku z tym, uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla badań podstawowych oraz dla zastosowań aplikacyjnych w analityce biochemicznej i katalizie.