

# Streszczenie rozprawy doktorskiej



**Joanna Duch**

Surface chemistry of carbon materials  
- from models to functional composites

Chemia powierzchni materiałów węglowych  
- od układów modelowych do funkcjonalnych kompozytów

Praca doktorska wykonana pod opieką Prof. Andrzeja Kotarby

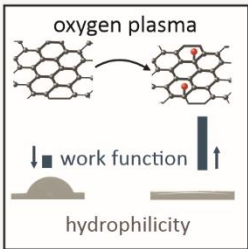
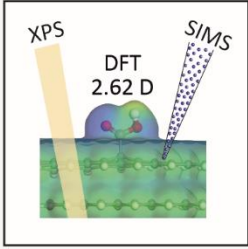
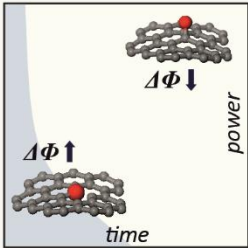
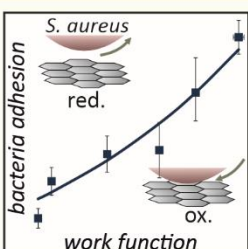
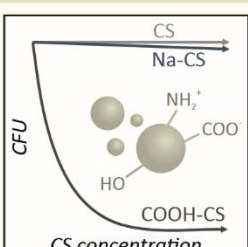
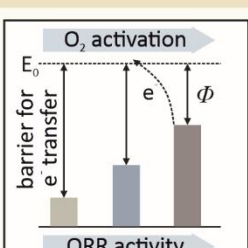
w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów

Wydział Chemii

Uniwersytet Jagielloński

Kraków 2020

Rozprawę doktorską stanowi monotematyczny cykl artykułów naukowych:

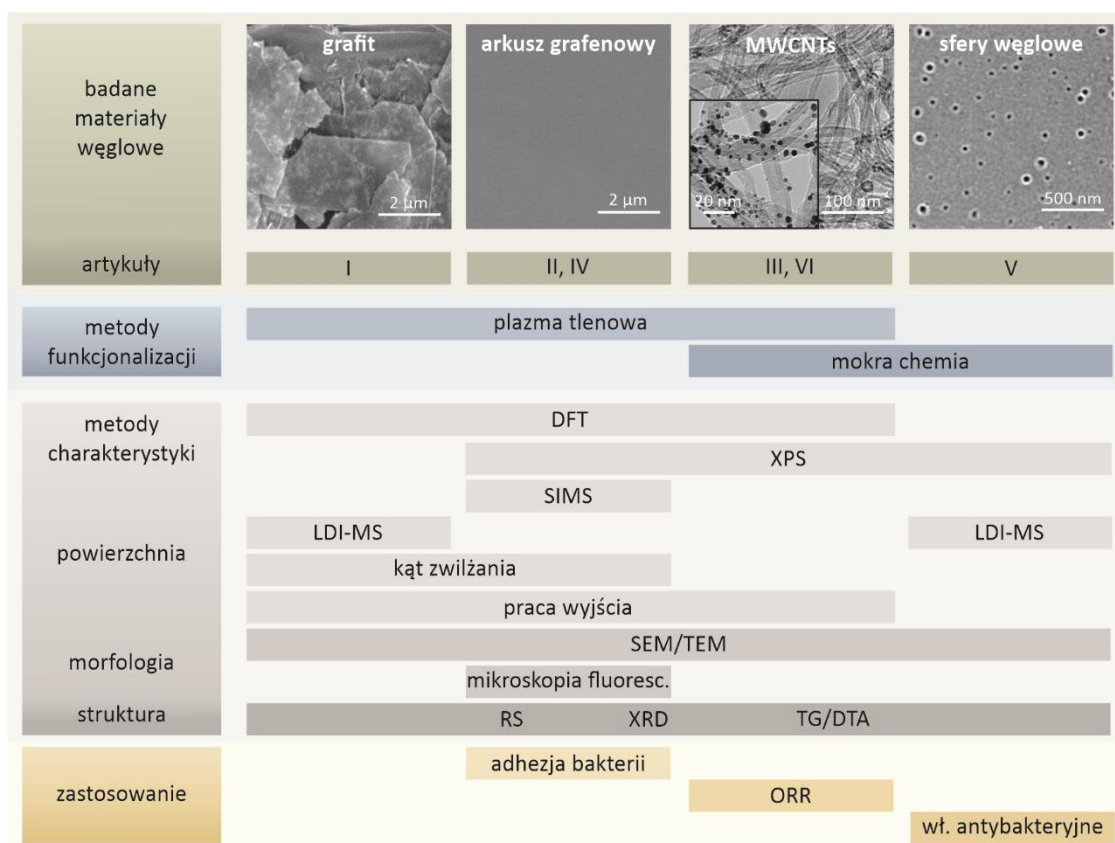
Artykuł I		<p><b>J. Duch</b>, P. Kubisiak, K.H. Adolfsson, M. Hakkarainen, M. Golda-Cepa, A. Kotarba</p> <p><i>Work function modifications of graphite surface via oxygen plasma treatment</i></p> <p>Applied Surface Science 419 (2017) 439-446</p>	METODOLOGIA
Artykuł II		<p><b>J. Duch</b>, M. Golda-Cepa, W. Piskorz, J. Ryszk A. Kotarba</p> <p><i>Stability of oxygen-functionalized graphenic surfaces: theoretical and experimental insights into electronic properties and wettability</i></p> <p>submitted to Carbon (Under Revision)</p>	
Artykuł III		<p><b>J. Duch</b>, M. Mazur, M. Golda-Cepa, J. Podobiński, W. Piskorz, A. Kotarba</p> <p><i>Insight into modification of electrodonor properties of multiwalled carbon nanotubes via oxygen plasma: Surface functionalization versus amorphization</i></p> <p>Carbon 137 (2018) 425-432</p>	
Artykuł IV		<p><b>J. Duch</b>, M. Golda-Cepa, A. Kotarba</p> <p><i>Evaluating the effect of oxygen groups attached to the surface of graphenic sheets on bacteria adhesion: The role of the electronic factor</i></p> <p>Applied Surface Science 463 (2019) 1134-114</p>	ZASTOSOWANIE
Artykuł V		<p>K. H. Adolfsson, M. Golda-Cepa, N. B. Erdal, <b>J. Duch</b>, A. Kotarba, M. Hakkarainen</p> <p><i>Importance of Surface Functionalities for Antibacterial Properties of Carbon Spheres</i></p> <p>Advanced Sustainable Systems 3 (2019) 1800148</p>	
Artykuł VI		<p><b>J. Duch</b>, P. Stelmachowski, A. H. M. Videla, M. Gajewska, A. Kotarba, S. Specchia</p> <p><i>Thermal oxygen activation followed by in situ work function measurements over carbon-supported noble metal-based catalysts</i></p> <p>Int. J. Hydrog. Energy 44(31) (2019) 16648-16656</p>	

Materiały węglowe występują w różnych formach alotropowych (m. in. grafen, grafit, fulereny, nanorurki), charakteryzują się różnym stopniem grafityzacji oraz wymiarowości (0D-3D), a także mogą przyjmować różną postać (np. proszki, włókna, kompozyty). Ogromne zainteresowanie materiały te zawdzięczają specyficznym właściwościom fizykochemicznym, takim jak: mały ciężar właściwy, wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz niska aktywność chemiczna. W ostatnim okresie materiały węglowe są intensywnie badane pod kątem ich wykorzystania w wielu obszarach szeroko pojętej inżynierii materiałowej. Obecnie najczęściej stosowane są one jako elektrody w urządzeniach służących do magazynowania/konwersji energii, nośniki katalityczne oraz biomateriały, m. in. w chirurgii rekonstrukcyjnej. Jednym z największych współczesnych wyzwań w badaniach nad materiałami węglowymi jest precyzyjna funkcjonalizacja powierzchni w kierunku potencjalnych zastosowań. Dzięki kontrolowanej modyfikacji możliwe jest uzyskanie materiałów o zadanych właściwościach fizykochemicznych. Wyróżnia się dwie główne drogi funkcjonalizacji materiałów węglowych: niekowalencyjną i kowalencyjną. Pierwsza z nich polega na oddziaływaniu substancji z powierzchnią materiału węglowego za pomocą sił van der Waalsa lub oddziaływań typu  $\pi$ - $\pi$ . W przypadku funkcjonalizacji kowalencyjnej następuje trwałe przyłączenie cząsteczek innych substancji do powierzchni materiału węglowego. Najczęściej stosowaną drogą funkcjonalizacji kowalencyjnej jest powierzchniowe utlenianie. Obecność tlenowych grup funkcyjnych nie tylko stabilizuje dyspersję materiałów węglowych w polarnych rozpuszczalnikach, ale także zapewnia centra aktywne do dalszych modyfikacji. Metody funkcjonalizacji najczęściej polegają na zastosowaniu silnych utleniaczy, np. stężonego kwasu azotowy(V) i/lub siarkowego(VI). Tak drastyczne metody funkcjonalizacji dodatkowo powodują zmiany w strukturze wyjściowego nośnika węglowego. Istnieje więc ogromna potrzeba badań nad alternatywnymi, łagodniejszymi metodami funkcjonalizacji.

Nawiązując do najnowszych trendów badawczych, w niniejszej pracy przeprowadzono systematyczne badania nad kontrolowaną modyfikacją powierzchni węglowych (grafit, materiały grafenowe, wielościennie nanorurki węglowe) przy użyciu plazmy tlenowej. Szczególną uwagę poświęcono zmianom właściwości elektrodonorowych i zwilżalności powierzchni. Właściwości te bowiem, mają kluczowe znaczenie podczas projektowania funkcjonalnych powierzchni do zastosowań biologicznych i elektrokatalitycznych. Graficzne podsumowanie prac, wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej, przedstawiono na rysunku 1. W pierwszym etapie przeprowadzono optymalizację parametrów plazmy (moc generatora, ciśnienie parcjalne tlenu, czas działania plazmy) w celu wprowadzenia kontrolowanego stężenia tlenowych grup funkcyjnych i ograniczenia indukowanych modyfikacji do najbardziej zewnętrznego obszaru powierzchni. Szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów obejmowała szereg metod eksperymentalnych (XRD, RS, TGA, SEM, TEM, XPS, LDI-MS, SIMS, pomiary pracy wyjścia i kąta zwilżania

wody). Interpretacja wyników eksperymentalnych została wsparta modelowaniem molekularnym (DFT).

Przeprowadzone badania wykazały, że odpowiedni dobór parametrów plazmy (czas: 2 s – 20 min, ciśnienie parcjalne: 0,14 – 0,5 mbar, moc generatora: 2 – 60 W) pozwala na selektywną funkcjonalizację powierzchni i kontrolowanie ilości wprowadzonego tlenu powierzchniowego (C–O–, –O–C=O), a co za tym idzie, precyzyjne uzyskanie pożądanych właściwości. Powstałe grupy tlenowe umożliwiły obniżenie kąta zwilżania badanych materiałów węglowych nawet o 80°, a także zwiększenie pracy wyjścia nanorurek, arkuszy grafenowych i grafitu odpowiednio o 1,4 eV, 1,6 eV, i 1,1 eV. Efekt funkcjonalizacji plazmą tlenową porównano ze zmianami właściwości powierzchni nanorurek węglowych, wywołanych przez klasyczną metodę funkcjonalizacji polegającą na zastosowaniu stężonego HNO<sub>3</sub>. Wykazano, że w porównaniu do klasycznych metod, niskotemperaturowa plazma tlenowa charakteryzuje się dużą efektywnością, łatwą możliwością sterowania poziomem modyfikacji poprzez dobór parametrów plazmy oraz spełnieniem zasad zielonej chemii (brak konieczności stosowania dodatkowych substancji chemicznych).



Rysunek 1. Badane materiały węglowe wraz z warsztatem badawczym zastosowanym w pracy doktorskiej.

Stopień i stabilność modyfikacji powierzchni węglowych wywołanych działaniem plazmy tlenowej zbadano i wyjaśniono na poziomie molekularnym, wykorzystując synergię między podejściem eksperymentalnym i teoretycznym (obliczenia DFT). Stwierdzono, że praca wyjścia jest jednym z najczulszych parametrów pozwalających na monitorowanie zmian powierzchni. Wykazano, że praca wyjścia jest bezpośrednio skorelowana z liczbą wprowadzonych grup tlenowych, zwilżalnością i stopniem modyfikacji. Do skwantyfikowania ilości wprowadzonych grup funkcyjnych ( $N$ ) wykorzystano wyznaczoną eksperymentalnie wartość pracy wyjścia ( $\Delta\Phi$ ) oraz obliczoną teoretycznie (DFT), na podstawie rozkładu gęstości elektronowej, wartość momentu dipolowego  $C^{\delta+}-O^{\delta-}$  ( $\mu$ ). Wielkości te, bowiem, powiązane są zależnością Helmholtza:  $\Delta\Phi = Ne\mu/\epsilon_0$ , gdzie  $\epsilon_0$  oznacza przenikalność próżni (Artykuł I). Dodatkowo, w pracy doktorskiej zwrócono uwagę na znaczenie ram czasowych po funkcjonalizacji plazmą do dalszej pracy z modyfikowanymi materiałami. Stwierdzono, że spektroskopowe metody SIMS i LDI-MS pozwalają na precyzyjniejsze badanie składu powierzchni niż XPS (Artykuł II). Zastosowanie LDI-MS umożliwiło jednoznaczną identyfikację chemicznej natury wprowadzonych grup funkcyjnych ( $-OH$ ,  $-COOH$ ). Zależność głębokości, na którą zostały wprowadzone grupy tlenowe, od zastosowanych parametrów plazmy została określona na podstawie profilowania głębokościowego (SIMS). Ponadto, monitorowanie wartości pracy wyjścia pozwoliło na dobór parametrów plazmy (moc generatora i czas modyfikacji) i wyznaczenie ich granicznych wartości, przy których następuje funkcjonalizacja powierzchni nanorurek (wprowadzanie tlenowych grup funkcyjnych) lub amorfizacja (zerwanie wiązań C-C) (Artykuł III).

Na podstawie otrzymanych wyników w etapie pierwszym, ustalone zostały korelacje pomiędzy składem powierzchni, strukturą i właściwościami materiałów węglowych. Wiedza uzyskana na podstawie badań modelowych została wykorzystana do optymalizacji otrzymanych układów w kierunku potencjalnych aplikacji. Właściwości powierzchniowe biomateriałów węglowych, w szczególności jej zwilżalność oraz praca wyjścia, determinują oddziaływanie z bakteriami. Mają one również znaczący wpływ na aktywność elektrokatalizatorów w reakcji redukcji tlenu, będącej podstawą działania ogniw paliwowych. W pracy wykazano, że wzrost pracy wyjścia arkuszy grafenowych o  $\sim 1$  eV prowadzi do dwukrotnego zwiększenia powierzchni zajmowanej przez bakterie (*Staphylococcus aureus*). Zwrócono uwagę na konieczność kontroli ilości hydrofilowych grup tlenowych na powierzchni materiału, które nie tylko stymulują adhezję komórek eukariotycznych, takich jak osteoblasty i fibroblasty, ale też zwiększają powinowactwo powierzchni do adhezji bakterii. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż po raz pierwszy praca wyjścia została użyta jako parametr pozwalający na ocenę ryzyka infekcji bakteryjnej materiału węglowego mogącego znaleźć zastosowanie w implantologii (Artykuł IV). Dodatkowo, podkreślono znaczenie tlenowych grup funkcyjnych na właściwości antybakteryjne nanosfer węglowych (Artykuł V). W celu zbadania kontekstu

elektrokatalitycznego, zsyntetyzowano i przetestowano w reakcji redukcji tlenu szereg katalizatorów platynowych osadzonych na funkcjonalizowanych nanorurkach węglowych. Wykazano, że praca wyjścia badanych katalizatorów jest skorelowana z ich aktywnością w reakcji redukcji tlenu (Artykuł VI). Funkcjonalizacja nośników węglowych plazmą tlenową (czas: 20 min, ciśnienie parcjalne: 0,2 mbar, moc generatora: 100 W), zmieniając mechanizm reakcji, ułatwiła również bezpośrednią redukcję tlenu do wody. Dodatkowo, wprowadzone tlenowe grupy funkcyjne polepszyły jakość przygotowywanych filmów węglowych na powierzchni elektrod.

Zrealizowane w pracy doktorskiej interdyscyplinarne badania łączące prace eksperymentalne i teoretyczne, przyczyniły się do pogłębienia fundamentalnej wiedzy w zakresie funkcjonalizacji materiałów węglowych przy użyciu plazmy tlenowej. Otrzymane korelacje pomiędzy składem, strukturą a właściwościami materiałów węglowych stanowią racjonalne przesłanki do projektowania funkcjonalnych powierzchni do zastosowań biologicznych i elektrokatalitycznych.

Badania realizowane w ramach pracy doktorskiej prowadzono w Grupie Chemii Materiałów i Powierzchni Wydziału Chemii UJ, w Katedrze Mikrobiologii, Collegium Medicum UJ, a także w ICB-CSIC (Instituto de Carboquímica - Consejo Superior de Investigaciones Científicas) w Saragossie. Część prac, głównie badania mikrobiologiczne, zostały ufundowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 11 (decyzja nr DEC-2016/21/B/ST8/00398). Dwukrotny pobyt w ICB-CSIC był możliwy w ramach Programu Erasmus+ oraz stypendium ETIUDA ufundowanemu przez Narodowe Centrum Nauki (decyzja nr DEC-2019/32/T/ST5/00187).