

STRESZCZENIE

Czujniki elektrochemiczne to klasa czujników, w których sygnał chemiczny jest konwertowany na elektryczny, którego wartość jest zależna od stężenia analitu. Czujniki elektrochemiczne najczęściej wykorzystywane są w sektorze wytwórczym, chemicznym, morskim i motoryzacyjnym do monitorowania procesów produkcyjnych, maszyn, gazów czy efektywności paliwowej oraz w zastosowaniach biomedycznych, w tym diagnostyce medycznej, w ramach których są podejmowane badania nad nowymi metodami, przyrządami i systemami diagnostycznymi i monitorowania leczenia, w tym do badań w miejscu pobrania próbki (ang. *point of care systems*, POCs). Obecnie rozwój czujników elektrochemicznych skupia się na poszukiwaniu nowych materiałów oraz stosowaniu innowacyjnych połączeń materiałów - tworzenie materiałów kompozytowych i hybrydowych, w celu poprawy określonych właściwości przyrządów analitycznych, tj. czułość, selektywność, granica wykrywalności, powtarzalność oraz stabilność. Dlatego też, obserwuje się niesłabnące zainteresowanie nanostrukturami i nanomateriałami, których istotną cechą jest wysoki stosunek powierzchni do objętości zapewniający właściwe rozwinięcie powierzchni aktywnej. Ciekawym materiałem stosowanym w układach czujników elektrochemicznych są nanorurki ditlenku tytanu (TiO₂), który charakteryzuje stabilność i odporność chemiczna, jak i termiczna, biokompatybilność, dobre przewodnictwo elektryczne oraz niskie koszty wytwarzania i możliwość doboru warunków procesu wytwarzania zależnie od zastosowania.

Mimo iż w literaturze znaleźć można szereg prac dotyczących wykorzystania nanorurek TiO₂ jako podłoży różnego rodzaju czujników, jedynie nieliczne doniesienia dotyczą ich zastosowania w tym obszarze w połączeniu z nanocząstkami srebra (AgNPs). Dotychczas opracowane kompozytowe czujniki elektrochemiczne oparte na AgNPs/TiO₂ umożliwiły detekcję nadtlenu wodoru oraz glukozy. Warto podkreślić, że podłoże to nie zostało użyte w układach, w których detekcja analitu oparta jest na interakcji przeciwciało-antygen. W związku z tym podjęto badania, które zmierzają do potwierdzenia możliwości zastosowania tego nanokompozytu AgNPs/TiO₂ w takich układach. Na podstawie badań literaturowych stwierdzono ponadto, iż brakuje metod wytwarzania kulistych dobrze zdyspergowanych, niezaglomerowanych nanocząstek srebra o wysokiej czystości na podłożach TiO₂ na drodze szybkich jednoetapowych procesów. Proponowane dotychczas w literaturze procedury skutkowały uzyskaniem nanosrebra na nanorurkach TiO₂ w postaci nanoprzewodów, nanodendrytów, czy też nanostruktur fraktalnych o różnym stopniu złożoności (aglomeratów)

oraz

niezadko

o bardzo niejednorodnej, nierównomiernej, chaotycznej dyspersji. Ponadto metody te często wymagały użycia czynników redukujących, stabilizujących i innych, których dodatek zanieczyszczał nanocząstki. W przypadku zastosowania kompozytu jako podłoża czujnika należy jednak unikać tworzenia aglomeratów, gdyż ich obecność może blokować kanały nanorurek powodując zmniejszenie powierzchni właściwej. Natomiast obecność zanieczyszczeń (związków pozostałych po procesie wytwarzania AgNPs) często wpływa niekorzystnie na właściwości nanomateriałów.

W związku z powyższym celem badań realizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było wytworzenie kompozytowego podłoża czujnika elektrochemicznego opartego na nanorurkach ditlenku tytanu oraz kulistych nanocząstkach srebrna drodze szybkiej, jednoetapowej, bezpośredniej syntezy nanocząstek na TNT bez konieczności stosowania innych substancji pomocniczych oprócz prekursora AgNPs.

Przedstawiono następujące tezy badawcze:

- **możliwe jest wytworzenie kulistych nanocząstek srebra na nanorurkach ditlenku tytanu w jednoetapowym procesie syntezy bez potrzeby użycia innych czynników oprócz prekursora AgNPs,**
- **możliwe jest polepszenie przewodnictwa elektrycznego i właściwości adsorpcyjnych nanorurek ditlenku tytanu poprzez ich modyfikację nanocząstkami srebra,**
- **wytworzone kompozyty AgNPs/TNT mogą być stosowane jako podłoża czujników elektrochemicznych.**

Przeprowadzono następujące badania mające na celu opracowanie metod:

- wytworzenia podłoża czujnika, tj. nanorurek TiO_2 na folii tytanowej,
- modyfikacji termicznej TNT – w celu określenia wpływu temperatury wyżarzania na właściwości materiałowe i elektrochemiczne TNT,
- modyfikacji TNT nanocząstkami srebra – w celu zbadania wpływu parametrów procesu wytwarzania AgNPs na właściwości materiałowe i elektrochemiczne TNT.

Końcowy etap badań dotyczył potwierdzenia możliwości praktycznego zastosowania opracowanego kompozytu AgNPs/TNT jako podłoża czujnika elektrochemicznego na

przykładzie impedancyjnej detekcji białka szoku cieplnego 70 (HSP70) - markera chorób nowotworowych.

TNT zostały wytworzone poprzez anodowanie, które umożliwia wzrost nanorurek na podłożu w postaci folii tytanowej zapewniając ich samoorganizację. W ten sposób uzyskuje się właściwe elektryczne połączenie nanorurek z podłożem oraz ułatwienie dalszej obróbki. Na podstawie literatury wybrano zakres średnic badanych nanorurek TiO_2 od 25 do 75 nm ze względu na bardzo dobre właściwościami adsorpcyjnymi dla białek i komórek. Aby możliwie zwiększyć powierzchnię właściwą nanorurek dobrano takie warunki ich wytwarzania, które umożliwiły uzyskanie jak najdłuższych TNT, unikając jednocześnie tworzenia na ich powierzchni nieuporządkowanej warstwy cienkich igłopodobnych struktur zwanych „nanograss”, które powstają w wyniku chemicznego rozpuszczania wierzchołków nanorurek TiO_2 i załamania się ich pocienionych ścianek. Ponieważ w literaturze nie przedstawiono badań dotyczących wpływu średnicy nanorurek (przy zachowaniu jednakowej wysokości warstwy TNT) na ich właściwości materiałowe i elektrochemiczne, to w badaniach przyjęto stałą ich wysokość, która wynosiła 1000 nm.

Kolejny etap był związany z badaniami nad poprawą właściwości przewodzących TNT poprzez obróbkę termiczną powstającego w procesie anodowania amorficznego TiO_2 skutkującą jego przemianą w strukturę krystaliczną. TiO_2 występuje w trzech odmianach polimorficznych: anatazu, rutyłu i brukitu. Do modyfikacji termicznej nanorurek TiO_2 wybrano atmosferę argonu oraz zakres temperatur wyżarzania od 450°C do 550°C . Jak wykazano w literaturze, warunki te nie powodują zmian morfologii nanorurek, a ponadto prowadzą do uzyskania struktury w przewodzie złożonej z anatazu, który wykazuje najwyższą ruchliwość elektronów i ma lepsze właściwości adsorpcyjne od rutyłu. W wyniku badań ustalono, że TNT o średnicy 50 nm i wysokości 1000 nm, wyżarzone w 450°C charakteryzują się zwiększoną około 50% przewodnością elektryczną w stosunku do form amorficznych. Dzięki obróbce termicznej uzyskano zwiększenie odtwarzalności i powtarzalności wytworzonych elektrod.

Ostatnim etapem badań było opracowanie metodyki wytwarzania na TNT kulistych, niezaglomerowanych nanocząstek srebra metodą napyłania próżniowego oraz foto- i elektroredukcji bez konieczności użycia innych substancji oprócz prekursora AgNPs. Czynnikiem determinującym pokrycie nanocząstkami srebra jest obecność na powierzchni nanorurek ditlenku tytanu wytworzone centra zarodkowania, które zwykle występują na krawędziach nanorurek. Im więcej centrów tym większe upakowanie AgNPs na powierzchni. Na podstawie wyników XPS (rentgenowska spektrometria fotoelektronów) zaproponowano

mechanizm procesu osadzenia nanocząstek srebra, w którym w wyniku redukcji jonów srebra w pobliżu powierzchni TiO_2 dochodzi do utworzenia wiązania $\text{Ti} - \text{Ag}$ oraz $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ag}$.

Poprzez modyfikację parametrów procesu wytwarzania AgNPs otrzymano nanokompozyty o przewodności elektrycznej większej o około 50% od wyżarzonych TNT bez nanocząstek srebra. Ponadto badania wykazały udoskonalone właściwości adsorpcyjne kompozytów względem białek. AgNPs/TNT umożliwił impedancyjną detekcję modelowego białka HSP70 wykazując liniową odpowiedź w zakresie stężeń od 0,48 do 100 ng/ml. Granica oznaczalności opracowanego czujnika wynosiła 1,61 ng/ml, natomiast czułość 18,16 $\Omega/(\text{ng/ml})$.

Słowa kluczowe: czujniki elektrochemiczne, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, nanokompozyty, nanocząstki srebra, nanorurki ditlenku tytanu