

Streszczenie

Tematem przewodnim rozprawy jest projektowanie oraz badanie właściwości fizykochemicznych kompozytowych podłoży bazujących na nanostrukturach metalicznych dekorowanych arkuszami grafenowymi. Zaproponowane układy hybrydowe charakteryzujące się różną hydrofilowością były sprawdzane pod kątem możliwych zastosowań jako aktywne katalitycznie powierzchnie oraz podłoża do ultraczułej detekcji SERS.

Niekwestionowaną zaletą połączeń hybrydowych jest możliwość implementowania zupełnie nowych właściwości związanych z ujawnieniem efektów synergii będących wynikiem oddziaływania między molekułami wprowadzonymi do warstwy hybrydowej. Nanostruktury metaliczne o powierzchni stabilizowanej wielocentrowymi mediatorami redoks Keggina (POM) są ciekawą alternatywą w stosunku do powszechnie wykorzystywanych układów kompleksujących ze względu na swoją elektroaktywność. Ligandy POM jednocześnie stabilizują nanostruktury jak i wspomagają przeniesienie elektronu. Związki te posiadają właściwości elektrokatalityczne względem redukcji nadtlenu wodoru w środowisku kwaśnym. W roztworach obojętnych ich stabilność jest ograniczona. Produkty częściowej degradacji POM również wykazują elektroaktywność. Rozkład POM na mniejsze jony odsłania nanopowierzchnię metalu, co skutkuje lepszą aktywnością SERS w porównaniu do wyjściowych nanostruktur metalicznych dekorowanych mediatorami redoks Keggina.

Efektywna, ukierunkowana adsorpcja tego typu anionów na stałych powierzchniach, wysokie przewodnictwo protonowe i elektronowe oraz możliwość przyjmowania szerokiej gamy stanów redoks czyni poliokso-metalany atrakcyjnymi katalizatorami. Niekwestionowaną zaletą tej klasy stabilizatorów jest również wysoka stabilność chemiczna, termiczna oraz możliwość dostosowania potencjału redoks ligandu do zakresu potencjałowego badanej reakcji elektrodowej co korzystnie wpływa na selektywność procesów elektrokatalitycznych monitorowanych przy użyciu warstw hybrydowych nanocząstka metalu – POM.

W części eksperymentalnej przedkładanej pracy został zaproponowany szereg układów opartych na nanostrukturach złota i srebra stabilizowanych poliokso-metalanami typu Keggina, które unieruchamiano w obrębie arkuszy o heksagonalnych pierścieniach węglowych bogatych w defekty strukturalne otrzymanych w wyniku elektrochemicznej redukcji tlenku grafenu. Zaprezentowane połączenia hybrydowe zostały sprawdzone pod kątem możliwych zastosowań jako powierzchnie wykazujące aktywność w procesach elektroredukcji nadtlenu wodoru oraz jako podłoża SERS do detekcji sond molekularnych wykazujących luminescencję.

Ważnym osiągnięciem niniejszej rozprawy było wykazanie, iż struktura macierzystych jednostek Keggina nie ulega niekorzystnym zmianom po etapie chemisorpcji anionu na filmie nanostrukturalnym niezależnie od rodzaju rdzenia metalicznego i wybranego typu stabilizatora. Różnice w widmach w podczerwieni oraz Ramana filmów nano-metalicznych świadczyły jednak o odmiennym sposobie unieruchamiania otoczki modyfikującej na warstwie katalizatora.

Fenomenalne zdolności katalityczne nanostruktur złota i srebra dekorowanych poliokso-metalanymi uległy znacznemu poszerzeniu w układach z zredukowanym tlenkiem grafenu. Efekty synergii obserwowane dla wybranych warstw hybrydowych próbowano wytłumaczyć w oparciu o zgromadzone dane eksperymentalne. Wszystkie wytworzone powierzchnie kompozytowe bazujące na arkuszach grafenowych i nanostrukturach metalicznych o powierzchni odkrytej bądź funkcjonalizowanej jednostkami Keggina sprawdzano pod kątem wykorzystania jako podłoża do detekcji molekuł wykazujących luminescencję. Wyniki uzyskane z przeprowadzonych pomiarów przedyskutowano w oparciu o różnice w mechanizmie wzmocnienia SERS.