

Wpływ modyfikacji powierzchniowych nanokryształów 2D faz MXenes makrocząsteczkami organicznymi i nanocząstkami na ich właściwości biologiczne

mgr inż. Anita Wojciechowska

Promotor: Dr hab. inż. Agnieszka Jastrzębska, Prof. PW

Fazy MXenes są nową rodziną materiałów 2D, która posiada intrygujące właściwości fizykochemiczne będące wynikiem unikatowej struktury krystalicznej. Materiały te swoją nazwę zawdzięczają stechiometrii $M_{n+1}X_nT_x$, gdzie M oznacza wczesny metal przejściowy, X jest to węgiel lub azot, T są to grupy powierzchniowe, $n = 1, 2, 3, 4$, a nawet 5. Posiadają one rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz unikalny ładunek powierzchniowy. Cechy te umożliwiają kontrolę ich właściwości poprzez modyfikację powierzchni np. makrocząsteczkami organicznymi czy nanocząstkami. Jednak sposób w jaki warstwa makrocząsteczek z nośników biologicznych osadza się na powierzchni kryształów 2D faz MXenes, nie został jeszcze w pełni omówiony w literaturze. Problem ten był głównym celem badań, będących podstawą prezentowanej rozprawy doktorskiej w formie jednolitego tematycznie cyklu sześciu publikacji. Celem niniejszej pracy było również opracowanie metody otrzymywania nanokryształów faz MXenes oraz określenie wpływu wybranych modyfikacji na właściwości biologiczne *in vitro* w odniesieniu do wybranych organizmów prokariotycznych oraz eukariotycznych.

Pierwsza z prezentowanych publikacji [P1] dotyczy szczegółowych badań nad stabilnością faz Ti_3C_2 i Ti_2C w środowisku wody destylowanej, wody wodociągowej i roztworze soli fizjologicznej. Do badań wykorzystano metodę dynamicznego rozpraszania światła (DLS) oraz badanie potencjału zeta.

W publikacjach [P2-P4] podjęłam istotny wątek możliwości modyfikacji powierzchni faz MXenes makrocząsteczkami organicznymi. Modyfikacje przeprowadziłam na fazach Ti_3C_2 oraz Ti_2C z wykorzystaniem kationowych makrocząsteczek takich jak lizozym [P2], kolagen [P3] czy poli-L-lizyna (PLL) [P4]. Prowadząc badania sprawdziłam w jaki sposób stechiometria, struktura czy chemia powierzchni wpływają na zdolność faz Ti_3C_2 oraz Ti_2C do ich powierzchniowej modyfikacji. Badania stopniowej adsorpcji makrocząsteczek organicznych na powierzchni MXenes przeprowadziłam z wykorzystaniem metody potencjału zeta i DLS. Otrzymane wyniki pozwoliły mi przypuszczać, że to dzięki ujemnemu ładunkowi powierzchniowemu faz MXenes możliwa była modyfikacja ich powierzchni kationowymi makrocząsteczkami organicznymi, a charakter tych oddziaływań miał charakter elektrostatyczny. Potwierdziłam to pomiarami potencjału zeta, w trakcie których w wyniku stopniowej adsorpcji makrocząsteczek organicznych na powierzchni MXenes zaobserwowałam zmianę znaku ładunku powierzchniowego z ujemnego na dodatni.

W ramach pracy [P6] sprawdziłam możliwość modyfikacji powierzchni fazy Ti_3C_2 nanocząstkami tlenków ceramicznych i metali szlachetnych takich jak: Al_2O_3 , SiO_2 , Ag oraz Pd. W wyniku tych modyfikacji otrzymałam takie kompozyty jak: $Ti_3C_2/Al_2O_3/Ag$, $Ti_3C_2/SiO_2/Ag$ oraz $Ti_3C_2/SiO_2/Pd$. W przypadku modyfikacji powierzchni faz MXenes makrocząsteczkami organicznymi zaobserwowałam oddziaływania elektrostatyczne. Natomiast stosując modyfikację ich powierzchni nanocząstkami tlenków ceramicznych i metali szlachetnych zachodziła reakcja powierzchniowa, w wyniku której tworzyły się wiązania chemiczne. Potwierdziłam to analizą XPS (z ang. X-ray photoelectron spectroscopy).

Przeprowadziłam również badania wpływu modyfikacji powierzchni MXenes na ich właściwości antybakteryjne, ekotoksyczne i cytotoksyczne. W pracy [P3] stwierdziłam, że modyfikacja powierzchni Ti_3C_2 oraz Ti_2C kolagenem powodująca zmianę ich ładunku powierzchniowego zmniejsza ich toksyczność *in vitro* oraz zwiększa przeżywalność komórek w porównaniu z materiałem niezmodyfikowanym. Natomiast modyfikacja fazy Ti_3C_2 za pomocą PLL przeprowadzona w ramach pracy [P4] nie wpłynęła w znaczący sposób na cytotoksyczność MXenes. Ponadto otrzymany kompozyt Ti_3C_2/PLL posiadał właściwości antybakteryjne w stosunku do bakterii *E. Coli* nie powodując jednak jej całkowitej eliminacji nawet przy wyższych stężeniach.

W pracy [P5] otrzymałam kompozyty hydrożelowe chitozan-hialuronian (CH/SHA) z dodatkiem fazy Ti_3C_2 , które poddałam badaniom właściwości antybakteryjnych w stosunku do bakterii *E. coli*, *S. aureus* i *B. subtilis* i stwierdziłam, że dodatek MXenes nie wpływał znacząco na ich właściwości antybakteryjne.

W ramach pracy [P6] przeprowadziłam badania właściwości antybakteryjnych, eko- oraz fitotoksycznych kompozytów o składzie: $Ti_3C_2/Al_2O_3/Ag$, $Ti_3C_2/SiO_2/Ag$, oraz $Ti_3C_2/SiO_2/Pd$. Przeprowadzone analizy wykazały, że modyfikacja MXenes za pomocą tlenków ceramicznych i nanocząstek metali szlachetnych nadaje im właściwości antybakteryjne zarówno w stosunku do szczepów bakterii gram-ujemnych jak i gram-dodatnich. Jedynie w przypadku szczepu *S. aureus* właściwości antybakteryjne były takie same zarówno przed jak i po modyfikacji MXene. Analizując właściwości ekotoksyczne stwierdziłam, że niezmodyfikowana faza Ti_3C_2 przy niewielkim stężeniu wykazywała silną stymulację wzrostu alg *Desmodesmus quadricauda*. Stymulację wzrostu zaobserwowałam również dla kompozytu zawierającego Al_2O_3 , w przypadku kompozytów z SiO_2 efekt był odwrotny, zaobserwowałam inhibicję wzrostu alg. Ponadto kompozyty, zawierające w swoim składzie SiO_2 mogą również wpływać na wzrost pędu i korzenia *Sorghum saccharum*, efekt ten nie jest jednak widoczny dla kompozytu z Al_2O_3 .

Słowa kluczowe: MXenes; materiały dwuwymiarowe, modyfikacja powierzchni, właściwości powierzchniowe, właściwości biologiczne

The influence of surface modification of 2D nanocrystals of MXenes phases with organic macromolecules and nanoparticles on their biological properties

Anita Wojciechowska, MSc Eng.

Supervisor: Dr hab. inż. Agnieszka Jastrzębska, Prof. PW

MXene phases are a new family of 2D materials that have intriguing physicochemical properties resulting from unique crystal structure. These materials owe their name due to the $M_{n+1}X_nT_x$ stoichiometry, where M stands for an early transition metal, X is carbon or nitrogen, T_x are surface terminations, $n = 1, 2, 3, 4,$ and 5. They have a well-developed specific surface and unique surface charge. These features make it possible to control their properties by modifying the surface, e.g., with organic macromolecules or nanoparticles. However, the way in which the layer of macromolecules from biological carriers is deposited on the surface of the 2D crystals of the MXenes phases has not yet been fully discussed in the literature. This problem was the main goal of the research, which was the basis for the presented doctoral dissertation in the form of a thematically uniform cycle of six publications. The aim of this study was also to develop a method for obtaining MXenes phase nanocrystals and to determine the influence of selected modifications on biological properties *in vitro* in relation to selected prokaryotic and eukaryotic organisms.

The first of presented publications [P1] concerns detailed studies on the stability of Ti_3C_2 and Ti_2C phases in distilled water, tap water and saline solution. The research used the dynamic light scattering (DLS) method and the study of the zeta potential.

In publications [P2-P4] I took up the important topic of the possibility of modifying the surface of MXenes phases with organic macromolecules. I carried out modifications on the Ti_3C_2 and Ti_2C phases with the use of cationic macromolecules such as lysozyme [P2], collagen [P3] or poly-L-lysine (PLL) [P4]. During my research, I checked how the stoichiometry, structure and surface chemistry affect the ability of Ti_3C_2 and Ti_2C phases to surface modification. I conducted my research on the gradual adsorption of organic macromolecules on the MXenes surface using the zeta potential and DLS methods. The obtained results led me to the conclusion that it was due to the negative surface charge of the MXenes phases. This further made possible to modify their surfaces with cationic organic macromolecules, and the nature of these interactions was electrostatic. I confirmed this by measuring the zeta potential, during which, I observed a change in the sign of the surface charge from negative to positive as a result of the gradual adsorption of organic macromolecules on the MXenes surface.

As part of the work [P6], I checked the possibility of modifying the Ti_3C_2 phase surface with nanoparticles of ceramic oxides and noble metals such as: Al_2O_3 , SiO_2 , Ag and Pd. As a result of these modifications, I obtained composites such as: $Ti_3C_2/Al_2O_3/Ag$, $Ti_3C_2/SiO_2/Ag$, and $Ti_3C_2/SiO_2/Pd$. In

the case of the surface modification of MXenes phases with organic macromolecules, I observed electrostatic interactions. On the other hand, when their surfaces were modified with nanoparticles of ceramic oxides and noble metals, a surface reaction took place, as a result of which chemical bonds were formed. This was confirmed by the XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis.

I also conducted research on the influence of MXenes surface modification on their antibacterial, ecotoxic and cytotoxic properties. In the work [P3], I found that the modification of Ti_3C_2 and Ti_2C surfaces with collagen, which causes a change in their surface charge, reduces their *in vitro* toxicity and increases cell survival compared to unmodified material. On the other hand, modification of the Ti_3C_2 phase with PLL, carried out in the work [P4], did not significantly affect the cytotoxicity of MXenes. In addition, the obtained Ti_3C_2 /PLL composite had antibacterial properties against *E. coli* bacteria, but did not completely eliminate it even at higher concentrations.

In publication [P5] I received chitosan-hyaluronate (CH/SHA) hydrogel composites with the addition of Ti_3C_2 phase, which I tested for antibacterial properties against *E. Coli*, *S. Aureus* and *B. Subtilis* bacteria and found that the addition of MXenes did not significantly affect for their antibacterial properties.

As part of the work [P6], I tested the antibacterial, eco- and phytotoxic properties of composites composed of: $Ti_3C_2/Al_2O_3/Ag$, $Ti_3C_2/SiO_2/Ag$, and $Ti_3C_2/SiO_2/Pd$. The conducted analyzes showed that the modification of MXenes with ceramic oxides and noble metal nanoparticles gives them antibacterial properties against both gram-negative and gram-positive bacteria strains. Only in the case of the *S. aureus* strain the antimicrobial properties were the same both before and after the modification of MXene. Analyzing the ecotoxic properties, I found that the unmodified Ti_3C_2 phase at low concentration showed a strong growth stimulation of *Desmodesmus quadricauda* algae. Growth stimulation was also observed for the composite containing Al_2O_3 . In the case of composites containing SiO_2 , I got the opposite effect was - the inhibition of algae growth. In addition, composites containing SiO_2 in their composition may also affect the growth of *Sorghum saccharum* sprout and root, however, this effect was not visible for the composite with Al_2O_3 .

Keywords: *MXenes; two-dimensional materials; surface modification; surface properties, biological properties*