



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Superstructures of lipids and graphene

Macedo Coelho Lima, L.

Citation

Macedo Coelho Lima, L. (2019, May 23). *Superstructures of lipids and graphene*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/73614>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/73614>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/73614> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Macedo Coelho Lima, L.

Title: Superstructures of lipids and graphene

Issue Date: 2019-05-23

Samenvatting

Mijn promotieonderzoek is gericht op de interactie tussen lipiden met grafeen. Omdat bekend is dat het oppervlak van grafeen hydrofoob is, heb ik onderzocht of lipiden op gecontroleerde wijze een stabiele laag op het oppervlak van grafeen (*i.e.* basal plane) kunnen vormen. Lipiden zijn het hoofdbestanddeel van celmembranen en ik heb ernaar gestreefd om via hydrofobe interacties grafeen rechtstreeks in de hydrofobe kern van een lipide dubbellaag te incorporeren. Het doel van dit onderzoek was om in de toekomst grafeen te gebruiken als sensor binnen een lipide dubbellaag. De uitstekende elektrische eigenschappen van grafeen maken het mogelijk om elektrisch subtiele veranderingen in de diëlektrische eigenschappen van de omgeving van grafeen te meten. Tevens blijft het een grote uitdaging een methode te vinden om grafeen in een dergelijke dubbele lipidenlaag in te bouwen als onderdeel van een sensor.

Hoofdstuk 1 van dit proefschrift geeft een overzicht van de bestaande literatuur over de interactie tussen lipiden en grafeen, grafeenoxide en gereduceerd grafeenoxide. Verrassend genoeg was er aan het begin van dit promotieonderzoek geen consensus met betrekking tot de onderliggende krachten van stabiele lipide-grafeenassemblages. De meest gebruikelijke karakterisatiemethoden om lipiden op oppervlakken te bestuderen, zoals infraroodspectroscopie, kwartskristal microbalansmetingen en ellipsometrie, werden eerder niet toegepast voor het bestuderen van lipide-grafeen interacties.

Daarom werd in hoofdstuk 2 de pakking en de organisatie van een lipide-monolaag in interactie met grafeen met behulp van infrarood spectroscopie bestudeerd. Hiervoor werd een Langmuir-Blodgett lipide monolaag op een Si/SiO₂-substraat aangebracht. Opmerkelijk was dat de conformatie in de lipide monolaag veranderde in de aanwezigheid van grafeen bovenop de monolaag, met als resultaat een meer geordende, compacte en goed georganiseerde structuur. De gevormde grafeen-lipide monolaag assemblage verminderde ook het Si/SiO₂-p-doteringseffect. Hierdoor werd de hystereselus van grafeen en het gemiddelde neutraliteitspunt van de lading verminderd wanneer een spanning werd aangelegd. De gebruikte superstructuur, een lipide monolaag met hydrofiele kopgroepen in contact met het Si/SiO₂-substraat en de acyl ketens in contact met

de grafeen monolaag, resulteerde in een beter inzicht over de interactie tussen lipide monolagen en grafeen.

Voortbouwend op dit inzicht werd in hoofdstuk 3 onderzocht of grafeen in de hydrofobe kern van een lipide dubbellaag kon worden ingebouwd. De Langmuir-Schäfer-methode werd toegepast om een tweede lipide monolaag bovenop grafeen aan te brengen, resulterend in een lipide-grafeen-lipide-sandwich. De constructie werd gekarakteriseerd met behulp van infraroodspectroscopie, ellipsometrie en neutronenreflectometrie. De assemblage heeft een zeer stabiele en georganiseerde structuur in vergelijking met een enkele lipide dubbellaag. Opvallend genoeg veranderde de introductie van grafeen in een lipide dubbellaag niet de intrinsieke structuur van de dubbellaag.

Hoofdstuk 4 beschrijft het onderzoek naar de invloed van temperatuur op de stabiliteit van lipide-grafeenassemblages. De temperatuurafhankelijkheid van de lipide monolaagstructuur met en zonder grafeen aan de bovenzijde werd bestudeerd met atoomkrachtmicroscopie en infraroodspectroscopie. Hieruit bleek dat grafeen gepositioneerd op een lipide monolaag, de lipiden beschermt tegen oplosmiddelen zoals chloroform en een waterige surfactantenoplossing.

Zelfassemblage van lipiden op grafeen is afhankelijk van de lipide structuur, zoals bijvoorbeeld lading, ketenlengte en verzadiging. Hoofdstuk 5 beschrijft het onderzoek naar de assemblage en structurele organisatie van verschillende lipiden op verschillende grafeenmaterialen door middel van infraroodspectroscopie en kwartskristal microbalansmetingen. Zwitterionische, kationische en anionische lipide monolagen op grafeen werden gemaakt met de Langmuir-Schäfer en vesikelfusie methode. Afhankelijk van het substraat en de gebruikte assemblagemethode, lieten lipiden verschillende moleculaire structuren zien. De infraroodspectroscopiestudie toonde aan dat een monolaag van de verzadigde lipide DPPC een hogere moleculaire orde bezit in vergelijking met onverzadigde lipiden. Vanwege de positieve lading en de kleinere kopgroep, gaf het onverzadigde DOTAP een meer georganiseerde lipidestructuur. Uit de kwartskristal microbalansstudies bleek dat de vesikelfusie methode, met zwitterionische onverzadigde vesikels een lipide dubbellaag opleverde op grafeen-op-SiO₂ en op grafeen-op-goud substraten. Dit resultaat suggereert dat de

zogenaamde “*wetting transparency*” van grafeen een belangrijke rol speelt bij de interactie van lipiden met grafeen.

In hoofdstuk 6 werden lipide monolagen gebruikt om grafeen op het grensvlak van water en lucht in te klemmen, waardoor de overdracht van een continue en schone grafeenmonolaag op een Si/SiO₂-substraat mogelijk was. De lipide monolaag op dit grensvlak voorkomt beweging en scheuren van grafeen tijdens het etsen van het kopersubstraat en het transport op het Si/SiO₂-substraat. Deze methode resulteerde in grafeen zonder verontreinigingen op Si/SiO₂, welke een cruciale stap is voor de fabricage van schone (en dus gevoelige) grafeen sensoren in de toekomst.

Samenvattend, dit proefschrift biedt nieuwe inzichten in de interacties tussen lipiden en grafeen. Lipiden werden geassembleerd door Langmuir-Blodgett of door vesikelfusie methodes en gekarakteriseerd met behulp van infrarood spectroscopie, ellipsometrie, neutronenreflectie, atoomkrachtmicroscopie en kwartskristal microbalans. Daarnaast werden lipiden geïntroduceerd als een scaffold die manipulatie van grafeen op het water-luchtgrensvlak mogelijk maakt, resulterend in een alternatieve schone grafeenoverdrachtsmethode. Een belangrijke conclusie van dit onderzoek is dat grafeen binnen de hydrofobe kern van een lipidedubbellaag stabiel bleek te zijn en dat de intrinsieke eigenschappen van de lipidedubbellaag niet verstoord werd. Dit resultaat maakt potentiële toepassingen mogelijk voor het ontwerpen van goed gedefinieerde interfaces voor biosensoren gebaseerd op grafeen.

