

Szczecin 17.08.2017

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## **OCENA**

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli OSICY  
pt. „**Silica Flake Shell-Porphyrin Hybrid Nanomaterials Sensitive to Gas  
Detection**”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa J. Kurzydłowskiego  
oraz prof. dr. Katsuhiko Ariga

Recenzję wykonano dla Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (pismo z  
dn. 31.072017)

### **Wybór tematyki pracy**

Wzrost troski o środowisko oraz coraz większe rozpowszechnienie "zielonych" procesów wytwórczych wymaga stosowania nowoczesnych, efektywnych i selektywnych metod oznaczania i monitorowania zanieczyszczeń. W ciągu ostatnich dwóch dekad obserwuje się intensyfikację prac nad różnego rodzaju czujnikami zanieczyszczeń, do czego w dużej mierze przyczynił się rozwój nanotechnologii.

Praca doktorantki wpisuje się w ten trend, Autorka podjęła się w swojej rozprawie opracowania, wykonania hybrydowych organiczno-nieorganicznych czujników gazowych na bazie krzemionki oraz metaloporfiryny i przetestowała je w stosunku do dwóch zanieczyszczeń gazowych – tlenu azotu oraz par acetonu.

### **Cel i zakres rozprawy**

Celem pracy było otrzymywanie i scharakteryzowanie hybrydowych nanosystemów na bazie krzemionki oraz porfiryń i metaloporfiryń, o wysokiej czułości detekcji w stosunku do wybranych zanieczyszczeń powietrza. Doktorantka postawiła tezę, że osadzenie porfiryń na powierzchni sfer krzemionkowych o wysokiej powierzchni właściwej zwiększy gazoczułość porfiryń. Doktorantka badała w pracy dwa rodzaje sfer krzemionkowych – kapsuły oraz stałe cząstki krzemionki o idealnie kulistym kształcie.

Otrzymywane przez Doktorantkę układy hybrydowe były charakteryzowane pod względem morfologii i składu chemicznego powierzchni. Przetestowano zdolności gazoczułe



otrzymanych układów w stosunku do par acetonu i tlenku azotu stosując w tym celu nanomechaniczny czujnik naprężeń powierzchniowych typu membranowego (MSS).

### **Strona edytorska rozprawy**

Recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Izabeli Osicy liczy 105 stron i odnosi się do 156 pozycji literatury, co świadczy o tym, że Autorka przeprowadziła staranne studia literaturowe. W rozprawie zamieszczono 65 rysunków i 22 tabele. Rysunki pochodzą z literatury albo ilustrują wyniki badań Autorki, a zdjęcia mikroskopowe zamieszczone w pracy są wujątkowo dobrej jakości.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim, w sposób jasny i konkretny, ma prawidłową strukturę i zawiera tylko niezbędne informacje, co świadczy o tym, że Autorka dokonała starannej selekcji uzyskanych wyników. Praca ma postać monografii składającej się z 6 rozdziałów, traktujących kolejno o teorii czujników gazowych i materiałów sensorycznych, technikach badawczych stosowanych w pracy, uzyskanych wynikach, wnioskach z przeprowadzonych badań i na końcu – o perspektywach na przyszłość.

### **Strona merytoryczna rozprawy**

We wprowadzeniu do rozprawy Autorka pisze o bieżącym rozwoju mimetycznych metod sensorycznych, imitujących działanie ludzkich zmysłów. Analizuje wymagania stawiane czujnikom gazowym oraz znaczenie postępu w nauce o materiałach dla rozwoju czujników, ze szczególnym uwzględnieniem nanokompozytów, łączących rozwiniętą powierzchnię właściwą z kombinacją różnych klas materiałów. Rozdział poświęcony literaturze tematu rozpoczyna się od definicji czujników i zasad ich działania oraz różnych sposobów ich klasyfikacji. Dalej omawiany jest rynek czujników gazowych i obszar ich zastosowań, w tym również w diagnostyce medycznej, ponieważ w wydychanym z płuc powietrzu są setki lotnych związków organicznych i nieorganicznych, a skład tego powietrza może świadczyć o dolegliwościach, na które cierpi pacjent.

Doktorantka opisuje materiały stosowane na czujniki gazowe, zwracając szczególną uwagę na porfiry i krzemionkę, po czym przechodzi do omówienia zalet hybrydyzacji materiałowej jako metody poprawy jakości czujników, a następnie hybrydowych materiałów porfirykowo-krzemionkowych jak czujników.

Trzeci rozdział rozprawy poświęcony jest procedurom i metodom eksperymentalnym. Doktorantka funkcjonalizowała porfiry poddając ją silanizacji w celu otrzymania pochodnej zawierającej grupę trimetylosilanową zdolnej do tworzenia trwałych wiązań kowalencyjnych z krzemionką. Otrzymała też kompleksy porfiry z jonami metali przejściowych ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Otrzymane funkcjonalizowane porfiry charakteryzowano metodami NMR, MS I UV/Vis. Płatkowe nanokapsułki krzemionkowe otrzymano za pomocą samo-szablonującego



procesu hydrotermicznego, a sfery krzemionkowe – przy zastosowaniu procesu Stöbera połączonego ze zmodyfikowanym podejściem mikrofluidalnym. Otrzymano sfery o średnicach 29, 376 i 556 nm. Nawet najmniejsze z tych sfer miały powierzchnię właściwą kilkakrotnie mniejszą od nanokapsulek płatkowych.

Kompozyty hybrydowe wytwarzano łącząc silanizowane i metalizowane pochodne porfiryny z powierzchnią kapsulek i sfer krzemionkowych. Otrzymane kompozyty były charakteryzowane metodami SEM, HRTEM, UV-Vis, IR, XPS i pomiaru potencjału zeta.

Kompozyty nanoszono na membrany nanomechanicznego czujnika naprężeń powierzchniowych wyprodukowanego w National Institute of Material Science w Japonii i testowano na wykrywanie 50 ppm acetonu lub tlenku azotu w strumieniu azotu.

Zastosowanie kompozytów hybrydowych znacznie poprawiło zdolność detekcji tych gazów, na przykład sygnał od acetonu uzyskany przy użyciu kompozytu kompleksu miedziowy porfiryny – krzemionkowe nanokapsułki płatkowe był ponad dziesięciokrotnie większy niż sygnał od samej porfiryny miedziowej i dwukrotnie większy, niż sygnał od samych kapsulek krzemionkowych. Czulość otrzymanych kompozytów hybrydowych zależy od ich powierzchni właściwej i od rodzaju metalu przejściowego. Pomyślny przebieg testów prowadzonych w temperaturze 37 °C predestynuje czujniki do zastosowania w diagnostyce medycznej.

Uzyskano znakomite wyniki, niemniej jednak, ponieważ we wszystkich eksperymentach badano tylko 3 cykle adsorpcji/desorpcji i za każdym razem w trzecim cyklu można zaobserwować nieznaczny, ale jednak widoczny spadek intensywności sygnału, to nasuwa się pytanie o stabilność pracy czujników. Możliwe, że po większej liczbie cykli trzeba by stosować regenerację termiczną. Inna wątpliwość dotyczy selektywności czujników, ponieważ porfiryny są czułe wobec wielu różnych związków.

Powyższe wątpliwości nie wpływają na moją ocenę rozprawy, która jest bardzo wysoka. Doktorantka znakomicie poradziła sobie z trudną interdyscyplinarną tematyką i całkowicie zrealizowała postawione w pracy cele.

### **Ocena końcowa**

Pani mgr inż. Izabela Osica w pełni zrealizowała zamierzone cele badawcze, opracowując efektywne hybrydowe czujniki do oznaczania zanieczyszczeń gazowych. Doktorantka w spójny i logiczny sposób opisała zaplanowane i zrealizowane eksperymenty.

Za największe osiągnięcie rozprawy uważam jej nowatorski charakter i wysoki potencjał komercjalizacyjny.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Izabelę OSiCĘ spełnia w mojej opinii wymogi aktualnie obowiązującej ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, wnioskuję zatem do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Urszula Narkiewicz

