

Rzeszów, 7.09.2017 r.

Maciej Heneczkowski dr hab. inż., prof. PRz
Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Zakład Kompozytów Polimerowych

RECENZJA

rozprawy doktorskiej zatytułowanej

**„Silica Flake Shell-Porphyrin Hybrid Nanomaterials Sensitive to Gas Detection”,
której autorką jest mgr inż. Izabela Osica**

*Podstawą do opracowania niniejszej recenzji było pismo Pana Dziekana
Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej,
prof. dr. hab. inż. Jarosława Mizery z dnia 31.07.2017 r.*

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska mgr inż. Izabeli Osicy, której promotorami są prof. dr hab. inż. Krzysztof J. Kurzydłowski oraz prof. dr Katsuhiko Ariga, została zatytułowana: „Silica Flake Shell-Porphyrin Hybrid Nanomaterials Sensitive to Gas Detection”. Praca była wykonywana w ramach współpracy naukowo-badawczej realizowanej na mocy porozumienia "WUT-NIMS Joint Graduate School Program" zawartego pomiędzy Politechniką Warszawską a National Institute for Materials Science z Japonii. Te względy spowodowały, iż praca jest napisana w języku angielskim. Język i układ rozprawy jest jasny. Tekst manuskryptu składa się ze 111 stron, 68 rysunków i 22 tabel. Całość manuskryptu została podzielona na 6 rozdziałów tematycznych. Autorka wykorzystała do opisu stanu wiedzy oraz analizy i interpretacji wyników 167 odsyłaczy literaturowych, z których 64 są pozycjami opublikowanymi w ciągu ostatnich 5 lat.

Merytoryczna ocena rozprawy

Postawiona w rozprawie teza dotyczyła zbadania możliwości wystąpienia efektu synergicznego dzięki utworzeniu hybrydowej struktury silnie rozgałęzionej krzemionki z porfiryną i jej kompleksami z metalami przejściowymi w zakresie poprawy czułości tych układów jako sensorów (czujników) służących do oznaczania stężenia produktów gazowych w różnych środowiskach.

Zakres zadań obejmował:

- przegląd literatury dotyczącej rodzajów sensorów służących do oznaczania stężenia produktów gazowych, w tym szczególnie sensorów, w których opisano zastosowanie krzemionki oraz pochodnych porfiryny,
- syntezę nanocząstek krzemionki o budowie sferycznej i silnie rozwiniętej powierzchni (SFS) funkcjonalizowanych porfiryką oraz jej kompleksami z kationami wybranych metali przejściowych: Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) (metaloporfirynami),
- scharakteryzowanie metodami instrumentalnymi otrzymanych nanocząstek poprawiających efektywność działania czujników piezoelektrycznych służących do oznaczania stężenia oparów i gazów,
- prześledzenie wpływu wielkości powierzchni cząstek funkcjonalizowanych metaloporfirynami na efektywność i powtarzalność oznaczeń produktów gazowych.

Pierwsza część wstępu literaturowego dotyczy podziału sensorów ze względu na zasadę ich działania, co zebrano w tabeli 1. W tym miejscu wydaje mi się byłoby przydatne przytoczenie odsyłaczy literaturowych do pozycji, w których opisane zostały poszczególne typy czujników. W punkcie 2.1.2. Autorka zreferowała znaczenie podjętej tematyki pod kątem kierunków stosowania sensorów, zaś w kilku kolejnych podrozdziałach opisała zasadę działania „sensorów membranowych” (skrót SM) oraz materiały stosowane do ich budowy. Doktorantka zajęła się opisem chemicznej budowy porfiryny ze szczególnym zwróceniem uwagi na jej zdolność tworzenia kompleksów z kationami metali przejściowych oraz kierunkami jej wykorzystania do tworzenia sensorów o różnym sposobie działania. Następnym rozważanym materiałem była krzemionka koloidalna oraz sposób jej otrzymywania. Wreszcie, w ostatnim fragmencie części literaturowej Autorka zajęła się opisem otrzymywania hybrydowych sensorów nieorganiczno-organicznych na osnowie krzemionki koloidalnej funkcjonalizowanej porfiryką. W tym miejscu chciałbym podkreślić, że przegląd literatury został dokonany w sposób wystarczająco obszerny i kompetentny. Umożliwił on także Doktorance, bazując na znajomości obecnego stanu wiedzy, opracowanie własnych sposobów otrzymywania hybrydowych układów do wytworzenia sensorów o pożądanym właściwościach analitycznych.

Rozdział 3. i 4. poświęcony jest zreferowaniu doświadczalnej części pracy, to jest opisowi przygotowania hybrydowych sensorów, scharakteryzowania ich budowy zarówno fizycznej, jak i chemicznej oraz zbadania skuteczności ich działania w oznaczaniu stężenia produktów gazowych (acetonu i tlenku azotu(II)) za pomocą czujników membranowych.

Doktorantka syntezowała nanokapsułki krzemionki o budowie sferyczno-„płatkowej” (SFS) metodą opisaną przez zespół prof. Arigi w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Small*, **8** (15), 2345-9 2012. Uzyskane cząstki SFS scharakteryzowała metodami: HR TEM, TEM-EDS oraz FTIR, a analizę rozwinięcia powierzchni metodą BET. Uzyskane cząstki SFS miały wymiar rzędu od 29-500 nm, a w ich widmach FTIR pojawił się znaczny przyrost intensywności i przesunięcie w kierunku niższej liczby falowej sygnału charakterystycznego dla drgań walencyjnych grupy -O-H ($3400-3600\text{ cm}^{-1}$) w porównaniu do cząstek „zwykłej” krzemionki (SP). Autorka słusznie zwraca uwagę, że towarzyszące temu obniżenie intensywności sygnału charakterystycznego dla mostków -O-Si-O-, świadczy o bardziej „zdefektowanej” budowie cząstek SFS. SFS wykazują także znacznie większe w stosunku do SP rozwinięcie powierzchni (około 8-krotne). Obrazy SFS uzyskane metodą HR TEM potwierdzają sferyczno-„płatkową” budowę cząstek o wyraźnie zwiększonej obecności atomów tlenu (rys. 20) na płatkach o grubości $\ll 10\text{ nm}$ (rys.19). Sprzyja to zaplanowanemu na wstępie przeznaczeniu tych produktów i uzasadnia przyjętą tezę rozprawy doktorskiej.

Funkcjonalizacja powierzchni cząstek SFS pochodnymi porfiryny odbywała się typową w tym przypadku metodą – po wstępnym wprowadzeniu do układu porfiryny pochodnej silanowej. Funkcjonalizacja SFS zachodziła później dzięki utworzeniu wiązań siloksanowych pomiędzy grupami -OH obecnymi na jej powierzchni i podobnymi grupami wprowadzonymi do cząsteczek porfiryny. Przeprowadzone oznaczenia instrumentalne: MALDI-ToF, $^1\text{H NMR}$ i $^{13}\text{C NMR}$, FTIR potwierdziły budowę chemiczną produktów użytych do funkcjonalizacji SFS. Funkcjonalizowane badanymi pochodnymi porfiryny SFS scharakteryzowano metodami EDS, XPS FTIR i UV-vis. Uzyskane wyniki potwierdzają obecność wprowadzanych do SFS ugrupowań. Zebrane na rys. 43 zdjęcia wykonane metodą SEM i STEM potwierdzają, że morfologia cząstek SFS funkcjonalizowanych pochodnymi porfiryny jest zbliżona do tej, obserwowanej dla cząstek omówionych w poprzedniej części recenzji dla rys. 19. Jest to istotna konstatacja, gdyż potwierdza, że podczas prowadzenia funkcjonalizacji nie dochodzi do aglomeracji cząstek SFS, a ich rozmiary pozostają nadal nanometryczne.

Otrzymane w toku prac eksperymentalnych funkcjonalizowane SFS Doktorantka użyła do wytworzenia warstw adsorpcyjnych, na których podczas pomiarów analitycznych następowało osadzanie cząsteczek przepływającego gazu. Powodowało to wytworzenie naprężeń powierzchniowych charakterystycznych dla czujników typu membranowego (MSS). Pomiar zmiany stanu powierzchni MSS, a zatem ilości zaadsorbowanych cząsteczek gazowych odbywał się za pomocą piezorezystorów. Ten fragment rozprawy ma szczególne znaczenie praktyczne, ponieważ pozwolił ocenić możliwość zastosowania uzyskanych produktów do oznaczeń analitycznych. Autorka zbadała wpływ jonów kilku metali przejściowych: Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) na czułość uzyskanych hybrydowych adsorbentów podczas oznaczeń stężenia oparów acetonu oraz tlenku azotu(II), a także maksymalną wartość rejestrowanych sygnałów analizowanej substancji i poziom obserwowanych sygnałów szumów. Najefektywniejszym materiałem podczas oznaczeń zawartości acetonu w analizowanym strumieniu gazu okazał się hybrydowy adsorbent zbudowany z SFS oraz kompleksu porfiryny z Co(II), chociaż skuteczność podobnego adsorbentu z Zn jako jonem centralnym jest niewiele mniejsza (Tabela 21). Skuteczność adsorbentu zbudowanego jedynie z kompleksów porfiryny z jonami badanych metali układa się jednak w nieco zmienionym szeregu, gdyż „adsorbent cynkowy” przesuwa się znacznie poniżej nie tylko „adsorbentu kobaltowego”, ale również „niklowego”.

W przypadku oznaczeń stężenia tlenku azotu(II) najskuteczniejszy okazał się również hybrydowy adsorbent kobaltowy.

W tym miejscu nasuwa się pytanie o wyjaśnienie takiego wyniku badań. Autorka podkreśla w tym momencie dużą trudność w udzieleniu odpowiedzi na to pytanie. Wynika to zapewne z wpływu wielu czynników na proces uzyskiwania sygnału analitu. Różnice w uzyskanych szeregach to być może wynik konkurencyjnego oddziaływania pomiędzy grupami silanolowymi SFS i jonu centralnego kompleksu porfirynowego z tlenem grupy karbonylowej acetonu. Wyjaśnienie tego problemu wymagać będzie dodatkowych badań i skorzystania z modelowania oddziaływań międzycząsteczkowych na poziomie mechaniki kwantowej.

Prosiłbym również Doktorantkę o odpowiedź na pytanie o wiele prostszej natury – jakie czynniki zadecydowały, że do badań wybrano dwa żelazowce: kobalt i nikiel, a pominięto żelazo? Jest to pytanie tym bardziej uzasadnione, że sugerowane i planowane są zastosowania przyszłych sensorów dotyczy diagnostyki medycznej. W takim przypadku

ważną rolę odgrywa nietoksyczność stosowanych metali ciężkich, a to powinno preferować właśnie ten pierwiastek. Ponadto żelazo tworzy łatwo kompleksy z licznymi ligandami, w tym także z porfiryką.

Doktorantka potwierdziła także bardzo istotny wpływ powierzchni właściwej adsorbentu na wielkość sygnału analitu stosując SFS/porfiryka+Zn(II) o malejącej od 556 do 29 nm średnicy cząstek.

Podsumowanie wyników pracy zawarte w rozdziale 5. jest syntetyczne i celne, nie wnoszę żadnych uwag do jego treści. Mogę także stwierdzić, że dzięki zastosowaniu zaproponowanych hybrydowych nanocząstek krzemionkowych o silnie rozwiniętej powierzchni funkcjonalizowanych porfirykowymi kompleksami jonów metali przejściowych, przyjęta teza pracy o wystąpieniu synergicznego ich działania jako sensorów produktów gazowych została potwierdzona.

Zgadzam się z zaproponowanymi w rozdziale 6. kierunkami przyszłych badań w ramach rozwijanej tematyki. Ze swej strony uwzględniłbym jeszcze w aspekcie poznawczym dalszych badań zagadnienie wyjaśnienia roli i wpływu rodzaju atomu centralnego na efektywność działania tego typu sensorów. Jeśli zaś chodzi o praktyczny aspekt prac można tę perspektywę uzupełnić o sprawę zwiększenia selektywności przyszłych sensorów w przypadku analizy mieszanin gazowych.

Plonem działań Doktorantki w sferze dorobku naukowego są dwa artykuły w czasopismach z listy JCR, z których w pierwszym jest autorem do korespondencji:

1. Osica I., Mello A. F. A. A., Immamura G., et al. *Fabrication of Silica-Protein Hierarchical Nanoarchitecture with Gas-Phase Sensing Activity*, J. Nanosci. Nanotechnol., **17** (8), 5908-5917, (5-letni IF=1,134)
2. Osica I., Immamura G., Shiba K., et al., *Highly Networked Capsular Silica-Porphyrin Hybrid Nanostructures as Efficient Materials for Acetone Vapor Sensing*, ACS Appl. Mat. Interfaces, **2017** (9), 9945-54, (5-letni IF=7,823)

Konkluzja

Podsumowując recenzję potwierdzam duże znaczenie badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej dla reprezentowanej dziedziny wiedzy, bardzo wnikliwy i dojrzały merytorycznie opis uzyskanych wyników. Podkreślam także, że Doktorantka podczas wykonywania rozprawy korzystała z wielu zaawansowanych metod badawczych i umiejętnie je zastosowała zarówno w sferze eksperymentalnej, jak i interpretacyjnej.

Pragnę stwierdzić, że oceniana praca spełnia wymagania ustawowe i zwyczajowe przynależne rozprawom doktorskim, zatem proszę Radę Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Izabeli Osicy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwzględniając wcześniej wymienione istotne elementy, jakie wnosi recenzowane opracowanie do dotyczącego jego tematyki obszaru inżynierii materiałowej w zakresie:

- opracowania nowych sensorów dla oznaczania produktów gazowych do piezoelektrycznych układów pomiarowych,
 - bardzo precyzyjnego opisu przeprowadzonych badań,
 - uzyskania wartościowych wyników eksperymentów określających wpływ rozwinięcia powierzchni hybrydowych SFS/pochodne porfiryny i rodzaju zastosowanego jonu centralnego w kompleksie z porfiryną
 - wnikliwej interpretacji wyników badań stanowiącej próbę zrozumienia mechanizmu procesów zachodzących na powierzchni czujników,
 - opracowania sensorów, które okazały się produktami o bardzo dużej czułości w stosunku do acetonu, gdyż próg wykrywalności tego ketonu sięgał 400 ppb, co po odpowiedniej adaptacji może posłużyć do zastosowań w diagnostyce medycznej,
- kieruję do Wysokiej Rady wniosek o wyróżnienie omawianej rozprawy doktorskiej.


Maciej Heneczkowski