



Dr hab. inż. Tomasz Z. Błaszczyński Prof. PP
Politechnika Poznańska
60-965 Poznań, ul. Piotrowo 5

Poznań, dnia 30 października 2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej dr inż. Kamili Zajac
pt.: „Wpływ własności fizykochemicznych fotokatalizatorów na bazie TiO₂ na
parametry mechaniczne modyfikowanych gipsów”

Recenzję opracowano na podstawie zlecenia Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 2.07.2020r.

1. WSTĘP

Intensywny wzrost gospodarczy, który jest obecny w wymiarze globalnym, uzasadnia scenariusze zrównoważonego rozwoju. Nasuwa się pytanie: Czy ten scenariusz jest dla człowieka koniecznością, czy też modą, która skłania go do bycia „eko”? Niewątpliwie istnieje potrzeba znalezienia alternatywnego, bardziej świadomego podejścia do rozwoju świata, chociażby dla kolejnych pokoleń. Według danych uzyskiwanych przez niezależne komisje badające problem globalnego ocieplenia ilość wytwarzanego gazu cieplarnianego jest z każdym rokiem coraz większa. Wiele różnych urządzeń gospodarstwa domowego, pieców, zakładów przemysłowych i samochodów znajduje się na terenie każdego miasta. Klimat miasta należy, zatem omawiać osobno, jako szczególny rodzaj klimatu lokalnego. Wielkie miasta w porównaniu z terenami je otaczającymi dostarczają znacznie więcej ciepła do atmosfery. Powoduje to powstawanie na takich obszarach zjawiska „miejskiej wyspy ciepła”. Na obszarach zurbanizowanych do powietrza są emitowane zarówno substancje organiczne (np. benzen, rozpuszczalniki, węglowodory), jak też nieorganiczne. Choć niektóre z substancji organicznych są rakotwórcze i niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego, to z drugiej strony nie stanowią zagrożenia dla całego ekosystemu Ziemi w skali globalnej. Tlenki azotu

(NO_x) odgrywają obecnie szczególną rolę wśród substancji szkodliwych. Dotyczy to z jednej strony potencjalnego ryzyka dla ludzi i przyrody, jak i nadal zwiększającej się ich koncentracji. Największym źródłem NO_x jest transport. Ponad 60% tych związków pochodzi z silników spalinowych. Redukcja substancji szkodliwych może dokonać się dzięki bezpośredniej ingerencji w infrastrukturę transportową. W związku z tym w krajach Unii Europejskiej już w 1999r. wprowadzono pierwszą Dyrektywę ograniczającą wartości dopuszczalne dla dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i tlenków azotu oraz pyłu i ołowiu w otaczającym powietrzu. Z drugiej strony w dzisiejszych czasach trudno liczyć na ograniczenie infrastruktury transportowej i komunikacyjnej. W związku z tym należy znaleźć inną drogę. Taką drogą jest wykorzystanie zjawiska fotokatalizy. Zaawansowane technologicznie powłoki fotokatalityczne z użyciem TiO₂ mają mocne właściwości samoczyszczące, superhydrofilowe, bakteriobójcze, antystatyczne, dezodoryzujące, czyszczące powietrze i są mocnym filtrem UV. Użyte produkty fotokatalityczne znacząco hamują rozwój wirusów, bakterii, pleśni i grzybów. Mają godną polecenia skuteczność w walce z rozwojem wielu schorzeń i uczuleń. Doskonale sprawdzają się tam gdzie wymagana jest sterylność. Produkty fotokatalityczne rozkładają szkodliwe gazy organiczne i nieorganiczne. Ich zastosowanie uwalnia środowisko życia człowieka od uciążliwych i szkodliwych odorów. Fotokataliza nie tylko umożliwia reakcje chemiczne, ale także może przyspieszać ich przebieg pod wpływem światła. Produkty fotokatalityczne wykorzystują ten proces do utleniania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych zawartych w powietrzu i osadzonych na powierzchniach elementów budowlanych. Szkodliwe substancje są przekształcone w nieszkodliwe azotany i węglany. Proces fotokatalizy zachodzi nie tylko przy bezpośrednim naświetleniu, lecz również przy świetle odbitym. W związku z tym, że na powierzchniach budowli osadzają się zanieczyszczenia i rozwijają mikroorganizmy, to produkty fotokatalityczne rozkładają je powstrzymując osadzanie brudu i ułatwiają wymywanie go. Produkty fotokatalityczne efektywnie i w sposób ciągły eliminują trujące zanieczyszczenia gazowe z otaczającego nas powietrza, co polepsza jakość życia i zmniejsza zapadalność na choroby cywilizacyjne.

W związku z powyższym należy podkreślić, że tematyka rozprawy dotyczy jednego z najnowszych kierunków intensywnie rozwijanego w ostatnich latach, a tym samym jest zgodna z aktualnymi kierunkami badań.

2. PRZEDMIOT I ZAWARTOŚĆ ROZPRAWY

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska dr inż. Kamili Zając pt.: „Wpływ własności fizykochemicznych fotokatalizatorów na bazie TiO_2 na parametry mechaniczne modyfikowanych gipsów”. Promotorem rozprawy jest dr hab. Magdalena Janus prof. ZUT, a promotorem pomocniczym jest dr inż. Teresa Rucińska. Rozprawa ma charakter badawczy i liczy łącznie 215 stron, wraz z siedmioma załącznikami. Składa się z 14 rozdziałów, rozpoczyna ją wykaz ważniejszych oznaczeń stosowanych w pracy, a kończą wnioski, proponowane kierunki dalszych badań, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz obejmuje ona:

- Część wstępną: Wprowadzenie i analiza literatury przedmiotu (4 podrozdziały – 53 strony maszynopisu),
- Program i metodykę prowadzonych badań (6 podrozdziałów – 25 stron maszynopisu),
- Wyniki i analiza badań laboratoryjnych (4 podrozdziały – 85 stron maszynopisu).

Po analizie literatury przedmiotu przedstawiono genezę i sformułowano tezę, cel oraz zakres rozprawy.

W części metodologicznej przedstawiono charakterystykę stosowanych materiałów i mieszanek gipsowych, podano program i metodykę badań własnych, z rozbiciem na badania właściwości fizykochemicznych, badania parametrów technicznych i badania właściwości samoczyszczących oraz oczyszczających powietrze.

W rozdziałach 11-14 zawarto wyniki badań własnych wraz z ich analizą dotyczące modyfikowanych spoiw i tynków gipsowych, zbrojonych i niezbrojonych oraz z dodatkiem superplastyfikatorów i bez nich.

W rozdziale 11 zawarto wyniki badań własnych wraz z ich analizą dotyczące badań na próbkach w małej skali, które służyły do wstępnego rozpoznania zasadności prowadzenia badań w kierunku modyfikacji materiałów gipsowych poprzez dodatek lub domieszkę fotokatalizatora.

W rozdziale 12 zawarto bardzo ciekawe praktyczne badania i analizy na bazie wybranego tynku gipsowego (jako matrycy). Jako domieszki stosowano reprezentatywne fotokatalizatory, wybrane na podstawie badań wstępnych oraz komercyjny fotokatalizator P25.

W rozdziale 13 przebadano fotokatalityczne tynki gipsowe zbrojone włóknem szklanym, a w rozdziale 14 przebadano fotokatalityczne tynki gipsowe z domieszką superplastyfikatora.

Należy podkreślić bardzo szeroki i przemyślany program badań, który doktorantka zawarła w trzech blokach badawczych: badań na próbkach w małej skali, badań standardowych i badań z komponentami polepszającymi parametry techniczne. W tej części doktorantka przedstawiła również założone rezultaty dla każdego bloku, które w pełni osiągnęła.

Po zapoznaniu się z recenzowaną rozprawą doktorską stwierdzam, że jej treść jest w zgodzie z tytułem, a przyjęty układ treści jest typowy dla prac o charakterze badawczym. Rozprawa została napisana poprawną polszczyzną, zilustrowano ją wystarczającą liczbą rysunków i tablic. Strona graficzna rozprawy nie budzi większych zastrzeżeń. Dobór pozycji bibliograficznych jest trafny i można go uważać za wystarczający. Oryginalną część rozprawy stanowią rozdziały od 5 do 14.

Bibliografia załączona do pracy zawiera 259 pozycji, z czego 246 to pozycje książkowe, referaty i artykuły z prasy naukowo-technicznej, a pozostałe pozycje to dyrektywy, rozporządzenia i normy. W całej bibliografii jest 66 pozycji w języku polskim i aż 164 pozycje w języku angielskim. Niestety bibliografia została tu niefortunnie nazwana literaturą, która jest pojęciem szerszym obejmującym literaturę przedmiotu, czyli bibliografię i literaturę zalecaną. Dodatkowo należy zaznaczyć, że pozycje bibliograficznych wydanych po roku 2000 jest aż 91% bibliografii.

W pracy przedstawiono jedną podstawową tezę.

3. MERYTORYCZNA OCENA ROZPRAWY

Od razu i jednoznacznie stwierdzam, że opiniowaną rozprawę dr inż. Kamili Zajac oceniam wysoce pozytywnie. Chciałbym to uzasadnić następującymi, ujętymi w punktach argumentami.

3.1. Przystępując do oceny doboru tematu i postawionego celu należy zauważyć, że bardzo dobrze się on wpisuje w realizowane na bazie ostatnich Dyrektyw Europejskich i tendencji rozwojowych scenariusze zrównoważonego rozwoju. W tym obszarze tematycznym, pomimo prowadzenia badań naukowych w różnych ośrodkach krajowych i zagranicznych, istnieje wiele niewiadomych w literaturze przedmiotu, spowodowanych nie tylko niesystematycznością i wybiórczością prowadzonych badań, ale też dokonującym się ciągłym postępem w inżynierii materiałowej i w technice. Dlatego należy jednoznacznie powiedzieć, że temat recenzowanej rozprawy doktorskiej wpisuje

się bardzo dobrze w sygnalizowany obszar tematyczny. Ponadto należy podkreślić, że postawienie na rozwój materiałów fotokatalitycznych jest jedynym słusznym i efektywnym kierunkiem w walce ze smogiem.

- 3.2. W rozprawie sformułowano jedną tezę, która w mojej opinii jest trochę ogólna jednak oryginalna, a zrealizowany zakres badań doświadczalnych oraz przeprowadzone w rozprawie analizy i rozważania potwierdzają jej prawdziwość.
- 3.2. Zrealizowane przez doktorantkę własne badania doświadczalne zostały zaplanowane właściwie, z punktu założonego celu i sformułowanej tezy. Metodyka badań nie budzi większych zastrzeżeń. Badania zostały moim zdaniem wystarczająco opisane i bardzo dobrze udokumentowane. Uzyskane zostały wartościowe rezultaty, które Autorka przedstawiła w sposób jasny i czytelny w formie graficznej i tabelarycznej. W mojej opinii przeprowadzona została poprawna interpretacja i krytyczna analiza uzyskanych rezultatów, która stanowiła podstawę do sformułowania właściwych wniosków.
- 3.3. Obszerny program badawczy został konsekwentnie i bardzo kompetentnie zrealizowany, a wyniki badań są czytelnie przedstawione oraz wnikliwie i należycie zinterpretowane. Wszystko to świadczy o dojrzałości badawczej doktorantki.
- 3.4. Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie znaczących wniosków. Doktorantka szczegółowo przeanalizowała możliwość otrzymania modyfikowanych materiałów gipsowych odznaczających się zarówno aktywnością fotokatalityczną w kierunku samooczyszczania i usuwania zanieczyszczeń z powietrza, jak i odpowiednimi parametrami mechanicznymi i użytkowymi.
- 3.5. Do oryginalnych osiągnięć doktorantki niewątpliwie zaliczyć trzeba:
 - opracowanie oryginalnego programu badań doświadczalnych i konsekwentne jego zrealizowanie, w efekcie czego uzyskano szereg wartościowych wyników przyczyniających się do rozszerzenia wiedzy w temacie objętym rozprawą;
 - wykazanie na drodze eksperymentalnej, że wyroby gipsowe zawierające fotokatalizatory o wysokim udziale fazy rutyłowej i niższym udziale fazy anatazowej odznaczają się wyższą wytrzymałością mechaniczną, czemu również sprzyja wzrost wielkości krystalitów fotokatalizatora;
 - wykazanie na drodze eksperymentalnej, że materiały gipsowe wzbogacone w cząsteczki fotokatalizatora wykazują aktywność w kierunku oczyszczania powietrza

- oraz samooczyszczania, co wykazano przy zastosowaniu modelowych zanieczyszczeń, odpowiednio NO_x oraz barwników organicznych;
- wykazanie na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, że wprowadzenie modyfikowanych form TiO₂ do matryc gipsowych nadaje tym materiałom właściwości fotokatalityczne nie tylko pod działaniem promieniowania UV, ale także powszechnie występującego promieniowania widzialnego; utrzymanie cech fotokatalitycznych w czasie zostało potwierdzone w kilku następujących po sobie cyklach;
 - wykazanie na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, że wzrost dawki fotokatalizatora w matrycy gipsowej powoduje zwiększenie efektywności fotokatalitycznego działania stwardniałego wyrobu; jednak stosowanie dodatku fotokatalizatora powyżej 5% wag. wpływa na pogorszenie parametrów technicznych przy jednoczesnym niewielkim dalszym wzroście aktywności również rodzaj modyfikacji fotokatalizatora TiO₂ korzystnie oddziałujący na aktywność fotokatalityczną często nie pokrywa się ze sprzyjającym wpływem na parametry mechaniczne materiału gipsowego;
 - wykazanie na drodze doświadczalnej, że uporządkowanie cech wytrzymałościowych modyfikowanych materiałów gipsowych, w zależności od temperatury kalcynacji dodawanego fotokatalizatora, w zakresie 100 - 800°C, przebiega w odwrotnej kolejności niż uporządkowanie wynikające z efektywności działania fotokatalitycznego;
 - uzyskano na bazie badań, że wytrzymałość na zginanie i ściskanie materiałów gipsowych ulega obniżeniu po dodaniu fotokatalizatora, jednakże w większym stopniu wpływ ten występuje pod obciążeniami ścisakowymi niż zginającymi; w trakcie badań znacznie mniejsze spadki cech wytrzymałościowych uzyskano z udziałem fotokatalizatora modyfikowanego przez doktorantkę TiO₂/N niż komercyjnego TiO₂ P25.

4. UWAGI OGÓLNE

Pozytywna ocena opiniowanej rozprawy nie oznacza, że nie można w odniesieniu do niej sformułować uwag krytycznych czy raczej dyskusyjnych, które przedstawiono poniżej.

- 4.1. Praca dotyczy produktów gipsowych modyfikowanych fotokatalizatorami na bazie TiO_2 , co ogranicza zastosowanie tych produktów do wnętrz obiektów, ze względu na ich zbyt dużą nasiąkliwość oraz niską mrozoodporność. Z tego punktu widzenia zrozumiałe są badania nad stopniem usunięcia barwników i w pewnym sensie również oczyszczania powietrza z tlenków azotu (NO_x -sów). Jednakże parametr aktywności usuwania NO_x -sów z powietrza jest bardzo pożądanym, ale w przypadku powłok zewnętrznych, gdzie jest to poważnym problemem. W przypadku powłok wewnętrznych bardziej pożądane są właściwości bakteriobójcze, antystatyczne, dezodoryzujące, czyszczące powietrze oraz hamowanie rozwoju wirusów, bakterii, pleśni i grzybów. W związku z tym nasuwa się pytanie: jak można wykonane badania wykorzystać do prognozowania powyższych właściwości?
- 4.2. Co było przyczyną przyjęcia modelowego zanieczyszczenia tlenkiem azotu w stężeniu 2 ppm, gdy zanieczyszczenia w śródmieściach największych metropolii sięgają 0,3-0,5 ppm (300-500 ppb)?
- 4.3. Autorka równoważnie traktuje modyfikację fotokatalizatorami na bazie TiO_2 w masie i w warstwie powierzchniowej. Czym to doktorantka tłumaczy? Moim zdaniem znacznie wyraźniejszy jest efekt samooczyszczający w przypadku rozwiązań powierzchniowych (np. farb), na co wskazują m.in. badania prof. H. Kische z zespołem, gdzie w przypadku zanieczyszczenia powietrza na poziomie 150 ppb (0,15 ppm) otrzymano efekt oczyszczenia do 20 ppb (0,02 ppm), czyli 7,5-krotny.
- 4.4. Bardzo cenne jest, że doktorantce udało się uzyskać stabilność fotokatalityczną swoich produktów, bo to ona jest tu chyba najważniejsza, gdyż decyduje o trwałości zastosowanego rozwiązania. W tym kontekście warto wrócić do zagadnienia modyfikacji fotokatalizatorami na bazie TiO_2 w masie i w warstwie powierzchniowej. Bardzo dobrym przykładem będzie porównanie dwóch obiektów znajdujących się w Rzymie i zaprojektowanych przez Richarda Meiera. Pierwszy to kościół Dives in Misericordia Tor Tre Teste oddany do użytku w roku 2003, a drugim to Museum Ara Pacis oddany do użytku w roku 2006. Pierwszy był obiektem, gdzie zastosowano modyfikację w masie, a w drugim zastosowano samoczyszczącą farbę elewacyjną. W roku 2006 oba obiekty wyglądały następująco:



A w roku 2017 jak poniżej:



5. UWAGI SZCZEGÓŁOWE

Praca jest napisana ładną polszczyzną i starannie wmedytowana, jednakże warto zwrócić uwagę na niektóre błędy, których się doktorantka nie ustrzegła.

- 5.1. Trochę widać brak konsekwencji u doktorantki w zastosowanym wykazie oznaczeń np. siły ściskającą i odrywającą doktorantka oznacza F_C i F_U , a maksymalną siłę potrzebną do złamania próbki oznacza jako P_{max} . Tym samym oznaczeniem P oznacza również wytrzymałość na zginanie P_F oraz komercyjny ditlenek tytanu P25, w tym samym czasie oznaczając wytrzymałość na ściskanie jako R_C , a na odrywanie jako R_U , natomiast poziom rozkładu barwnika jako R_E , gdy ogólnie przyjętym skrótem dla siły jest F , a dla wytrzymałości R . Natomiast superplastyfikatora pokarbidowy to PC , a superplastyfikator oznaczyła jako S , w tym samym czasie przyjęła oznaczenie dla superplastyfikatora sulfonowego to SMF .
- 5.2. Doktorantka dość swobodnie i wymiennie używa pojęcia „cząstka” i „cząsteczka”. Należy podkreślić, że **cząsteczka** to neutralna elektrycznie grupa dwóch lub więcej atomów utrzymywanych razem kowalencyjnym wiązaniem chemicznym, a **cząstka** to niewielki fragment materii. W fizyce oraz chemii słowa *cząstka* i *cząsteczka* mają różne znaczenia – cząsteczka jest grupą atomów połączonych wiązaniami chemicznymi, natomiast cząstka jest pojęciem ogólniejszym i zawierającym w sobie cząsteczkę. Tak samo jest w innych językach np. angielskim, gdzie również mamy dwa różne pojęcia *molekule* i *particie*.
- 5.3. Przedstawiony na str. 38 rysunek 2.9 chyba pochodzi z pozycji [85], co chyba umknęło doktorantce.
- 5.4. W niektórych miejscach doktorantka równie mało konsekwentnie podchodzi do przygotowanej bibliografii. Jednym razem odwołuje się do całej książki wieloautorskiej cytując np. rysunek z jednego z podrozdziałów (np. Rysunek 1.3) drugim razem przywołuje w tekście na str. 17 podrozdział z tej książki, jako podrozdział poz. [17].

6. PODSUMOWANIE I WNIOSEK KOŃCOWY

Opiniowana rozprawa doktorska dr inż. Kamili Zając rozwiązuje oryginalne zadanie naukowe dotyczące materiałów gipsowych wzbogaconych o zaprojektowane przez siebie cząsteczki fotokatalizatora, które wykazują aktywność w kierunku oczyszczania powietrza oraz samooczyszczania.

Stwierdzam, że sformułowane w rozprawie cel i teza są zasadne i oryginalne. Cel został osiągnięty, a teza udowodniona.

Autorka rozprawy wykazała się wystarczającą znajomością aktualnego stanu wiedzy w zakresie objętym tematem, umiejętnością programowania i prowadzenia badań doświadczalnych. Zrealizowała moim zdaniem obszerny zakres badań, otrzymała oryginalne i wartościowe rezultaty, które przeanalizowała i krytycznie oceniła oraz sformułowała poprawne wnioski. Świadczy to o Jej dobrym przygotowaniu i predyspozycjach do samodzielnego prowadzenia prac naukowo – badawczych.

Uwagi krytyczne zawarte w punkcie 4 i 5 recenzji nie obniżają wartości merytorycznej i ogólnej pozytywnej oceny rozprawy. Mają one charakter dyskusyjny, ale też i porządkowy i powinny pomóc Autorce podczas przygotowywania dalszych artykułów do czasopism naukowych.

W mojej opinii rozprawa wnosi w przedmiotowym temacie istotny twórczy wkład w rozwój wiedzy w dyscyplinie uprawianej przez Autorkę, mając znaczenie naukowe i również aplikacyjne.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, iż recenzowana rozprawa spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669), art. 14 ust. 1 pkt. 1, ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim ...(Dz. U. poz. 261) i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony oraz o jej wyróżnienie. Za wyróżnieniem rozprawy przemawiają moim zdaniem bardzo dobrze opisane i udokumentowane badania eksperymentalne, uzyskane wartościowe rezultaty oraz duże znaczenie aplikacyjne uzyskanych rezultatów badań.

