



**prof. dr hab. Wojciech Macyk**

Grupa Fotokatalizy

Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej

Prodziekan ds. badań i współpracy

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

✉ [macyk@chemia.uj.edu.pl](mailto:macyk@chemia.uj.edu.pl)

☎ (+48)126862494

🌐 [www.fotokataliza.pl](http://www.fotokataliza.pl); [www.photocatalysis.eu](http://www.photocatalysis.eu)

---

Kryspinów, 13.08.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Woźniak  
pt. „Preparatyka i badanie materiałów do powierzchni  
samooczyszczających na bazie TiO<sub>2</sub>”**

Problematyka oczyszczania powietrza oraz powierzchni od kilku dziesięcioleci kojarzy się między innymi z powłokami fotokatalitycznymi. Niespecyficzność utleniania zanieczyszczeń organicznych fotogenerowanymi reaktywnymi formami tlenu, w szczególności rodnikami hydroksylowymi, powoduje, że powłoki na bazie TiO<sub>2</sub> eksponowane na działanie światła stanowią doskonały punkt wyjścia do opracowania nowych technologii i coraz aktywniejszych materiałów umożliwiających konwersję zanieczyszczeń w dwutlenek węgla i wodę. Praca doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Woźniak zatytułowana „*Preparatyka i badanie materiałów do powierzchni samooczyszczających na bazie TiO<sub>2</sub>*” podejmuje dalszy rozwój tej tematyki. Praca realizowana była w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska będącym częścią Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem pracy jest Pani prof. dr hab. inż. Beata Tryba, a promotorem pomocniczym – Pani dr inż. Ewelina Kusiak-Nejman.

Pierwsze cztery rozdziały pracy przedstawiają podstawowe zagadnienia związane z reakcjami fotokatalitycznymi, opisują materiały fotokatalityczne na bazie TiO<sub>2</sub>, głównie w postaci powłok, przedstawiają wpływ różnego rodzaju modyfikacji dwutlenku tytanu na fotoaktywność tego materiału. Autorka dużo miejsca poświęciła zjawisku fotoindukowanej hydrofilowości powierzchni, która jest dość złożonym zjawiskiem. Taka hydrofilowość dość ściśle wiąże się z aktywnością fotokatalityczną powierzchni, co w tej części pracy zostało przez Autorkę mocno podkreślone. W kolejnych rozdziałach wstępu literaturowego przedstawione zostały standaryzowane testy aktywności fotokatalitycznej powłok, w tym ocena właściwości samooczyszczających z wykorzystaniem kwasu oleinowego oraz pomiaru kąta zwilżania, a także ocena skuteczności utleniania lotnych związków organicznych, między innymi wykorzystywanego w pracy acetaldehydu. Kończąc rozważania oparte na przeglądzie literatury Autorka zwięźle przedstawiła zastosowanie materiałów i powłok fotokatalitycznych. Oceniając

---

tą część pracy należy podkreślić duży zakres literatury, którą Pani Woźniak zebrała i przeanalizowała. Autorka starała się skomentować nie tylko sposoby syntezy powłok i fotokatalizatorów oraz opisać efekty ich działania, ale również zależało jej na przedstawieniu chemicznych i fizycznych podstaw ich fotoaktywności. Są to niewątpliwe zalety tej części pracy. Zdając sobie sprawę z wielu niejasności, kontrowersji, a nawet błędów, które spotkać można w literaturze, muszę jednak zwrócić uwagę na dość liczne błędy (różnego kalibru), których Autorka powinna była uniknąć. Wymienię tu kilka z nich:

1. Należy odróżnić stężenie pary wodnej od wilgotności powietrza. Co zatem oznacza „niskie stężenie pary wodnej (5%)” na stronie 12?
2. Co oznacza stwierdzenie, że „pary elektron-dziura osiągną stan zrównoważony” (s. 12)?
3. W jaki sposób grupy hydroksylowe mogą desorbować z powierzchni w postaci  $H_2O_2$  lub  $H_2O + O_2$ ? Te procesy są reakcjami redoks, nie ma powodów dla których grupy  $-OH$  na powierzchni tlenków przekształcałyby się w nadtlenek wodoru.
4. Co Autorka chciała wyrazić pisząc, że zmniejszenie szerokości pasma wzbronionego  $TiO_2$  wynika ze zmieszania orbitali  $TiO_2$  lub generowania wakancji tlenowych?
5. W jaki sposób  $Ti^{3+}$  przyczynia się do zwiększenia aktywności  $TiO_2$  w czasie naświetlania światłem widzialnym? W jaki sposób  $Ti^{3+}$  zmniejsza szerokość przerwy wzbronionej?
6. Dlaczego związanie fluoru na powierzchni miałyby zwiększać hydrofilowość? Fluorki zastępują grupy  $-OH$ , które chętnie wiążą się z wodą (wiązania wodorowe). Dlaczego fluorki miałyby zwiększyć obecność jonów tytanu(III) dzięki „wyrównywaniu ładunków”? I wreszcie jak powstałe centra  $Ti^{3+}$  miałyby poprawiać separację ładunków?
7. W opisie  $TiO_2$  modyfikowanego cząstkami bimetalicznymi Autorka czasem używa określenia „jony metali”. Czy rzeczywiście chodzi o jony, czy jednak o formę metaliczną, czyli metal na zerowym stopniu utlenienia?
8. Autorka w jednym miejscu pisze, że tytan skoordynowany jest z sześcioma, a w innym, że z czterema atomami tlenu. Jaka jest rzeczywista liczba koordynacyjna tytanu?
9. W jaki sposób duża powierzchnia właściwa miałyby powodować „większą absorpcję światła”?
10. Dlaczego ujemny potencjał zeta ma oznaczać zwiększenie kwasowości i zwiększenie powinowactwa powierzchni do grup karboksylowych? Jest dokładnie odwrotnie, bardziej ujemny potencjał zeta oznacza odpychanie anionów  $OH^-$  od powierzchni fotokatalizatora.

W kolejnym, piątym rozdziale Autorka przedstawia cel pracy, którym jest „spreparowanie materiałów o jak najlepszych właściwościach do powierzchni samooczyszczających na bazie  $TiO_2$ , które można by z powodzeniem zastosować zarówno w świetle UV jak i widzialnym”. Tak sformułowany cel skomentuję w dalszej części recenzji. W rozdziale tym można było pokusić się o lepsze wyartykułowanie hipotezy badawczej. Dalsza część pracy koncentruje się na opisie procedur (rozdział 6) oraz syntezie i opisie trzech grup powłok fotokatalitycznych (rozdział 7): i) materiałów  $TiO_2$  syntetyzowanych metodą zol-żel

w warunkach hydrolizy prowadzonej w trzech różnych środowiskach: kwaśnym ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), mniej więcej neutralnym, zwanym przez Autorkę autogenicznym oraz zasadowym ( $\text{NH}_3$ ); ii) materiałów kompozytowych typu  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ; iii) materiałów otrzymanych w wyniku obróbki termicznej pulpy tytanowej w atmosferze argonu lub amoniaku. Czwartą, referencyjną grupę materiałów stanowiły dostępne komercyjnie materiały  $\text{TiO}_2$ . Doktorantka wykorzystwała szereg metod badawczych, obejmujących (oprócz metod syntetycznych) analizę UV-vis, IR, XRD, XPS, fluorescencję rentgenowską z dyspersją energii EDXRF, porozymetrię, EPR, czasowo-rozdzielcze pomiary przewodnictwa mikrofalowego TRMC (nie przewodnictwa elektronowego, jak w tytule podrozdziału 6.3.7 napisała Autorka), pomiary termogravimetryczne, analizę elementarną oraz pomiar potencjału zeta. Zabrakło być może technik mikroskopowych. Dodatkowo testy fotokatalityczne prowadzone były w roztworze wodnym (analizowane było utlenianie kwasu tereftalowego do hydroksytereftalowego, co jest miarą wydajności generowania rodników hydroksylowych), a także w fazie gazowej utlenianie acetaldehydu do dwutlenku węgla. Badania te w jednym przypadku wzbogacone zostały o analizę powstawania formaldehydu. Mnogość stosowanych technik budzi podziw tym bardziej, że Doktorantka najczęściej wie, po co te techniki stosuje. Wyciąga na ogół poprawne wnioski o spektralnym zakresie aktywności, dobrze interpretuje wyniki pomiarów XRD, FT-IR oraz pomiarów niosących informację o składzie próbek. Uzyskane w ten sposób informacje wraz z analizą aktywności fotokatalitycznej pozwalają wskazać najaktywniejsze powłoki, warunki ich optymalnego działania oraz w dużej mierze powiązać aktywność ze strukturą materiału. Co prawda do niektórych interpretacji mam pewne zastrzeżenia, ale o tym za chwilę. Testy utleniania acetaldehydu Doktorantka prowadziła w dwóch różnych układach, zamkniętym oraz przepływowym, w których oprócz różnych stężeń początkowych acetaldehydu (3000, 300 ppm) zastosowano różne warunki naświetlania (lampa rtęciowa oraz lampa fluorescencyjna). Zastosowane źródła światła nie pozwoliły jednoznacznie ocenić aktywności fotokatalitycznej w zakresie naświetlania światłem widzialnym, gdyż lampa fluorescencyjna emitowała oprócz światła widzialnego również niewielkie, ale nie zaniedbywalne ilości światła UV. Szkoda, że nie podjęto w tym zakresie dalszych prób, gdyż niektóre fotokatalizatory, modyfikowane azotem i węglem, mogłyby okazać się tutaj dość interesujące.

W ostatnim, krótkim (ósmym) rozdziale Doktorantka podsumowuje swoje wyniki. Przyznaje, że uzyskane materiały nie okazały się bardziej aktywne od materiałów komercyjnych. Najmniej aktywne okazały się materiały kompozytowe  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , co jednak nie zostało odnotowane w Podsumowaniu. Warto byłoby bardziej szczegółowo skomentować wyniki badań aktywności tych fotokatalizatorów, uwzględniając oczekiwania wobec tych materiałów.

Porównując zakres opisanych badań z tytułem rozprawy nie sposób nie zauważyć, że w pracy nie przedstawiono żadnych eksperymentów weryfikujących właściwości samooczyszczające wytworzonych powłok. W szczególności, nie przeprowadzono testów fotoutleniania żadnych substancji, które mogłyby zanieczyszczać powierzchnię. Nie sprawdzono również jak zmienia się hydrofilowość powierzchni w warunkach naświetlania

światłem nadfioletowym lub widzialnym wykorzystując chociażby opisaną przez Doktorantkę normę ISO 27448:2009. Jedynymi pomiarami, z których Autorka wniosowała o hydrofilowości powierzchni był pomiar potencjału zeta. Potencjał ten charakteryzuje jednak cząstki ciała stałego w wodzie, dlatego nie jest on miarą hydrofilowości. Potencjał zeta zależy nie tylko od chemii powierzchni cząstki, ale również od środowiska wodnego, w którym wykonywany jest pomiar, w tym od pH, obecności jonów w roztworze itp. Z tego powodu proste porównanie potencjałów zeta otrzymanych materiałów, bez podanej wartości pH środowiska, w którym pomiar został wykonany, nie niesie istotnej i wiarygodnej informacji na temat hydrofilowości powierzchni. Bardziej wartościowe informacje Doktorantka uzyskiwałaby z pomiarów pzc (*point of zero charge*), chociaż dalej nie byłyby to informacje jednoznacznie określające hydrofilowość powierzchni. Również wnioskowanie o stężeniach  $Ti^{3+}$  i wakancji tlenowych na podstawie potencjału zeta jest nieuzasadnione. Wracając do problemu tytułu postawionych celów, które miały odnosić się do powierzchni samooczyszczających, uważam, że przedstawiona praca doktorska w minimalnym stopniu dotyczy tego zagadnienia. Autorka powinna była zdefiniować cel jako „spreparowanie materiałów o jak najlepszych właściwościach *fotokatalitycznych* na bazie  $TiO_2$ , które można by z powodzeniem zastosować zarówno w świetle UV jak i widzialnym”, a tytuł zmienić na: „Preparatyka i badanie materiałów do powierzchni *fotokatalitycznych* na bazie  $TiO_2$ ”, wówczas treść rozprawy bardzo dobrze korespondowałaby z tytułem i celem.

Rozprawa nie jest wolna od dość licznych zwrotów żargonowych, niepoprawnych sformułowań i różnych lapsusów językowych. Doktorantka powinna była nieco staranniej formułować swoje myśli unikając takich określeń jak: „zastosowania aplikacyjne”, „ $TiO_2$  posiada szerokie pasmo wzbudzenia”, „energia termalna padającego światła”, „konwersja hydrofilowa”, „konwersja superhydrofilowa”, „nieco bardziej ujemna wartość dolnego pasma przewodzenia anatazu”, „cząsteczki tytanu”, „cząsteczki  $TiO_2$ ”, „nanocząsteczki  $TiO_2$ ”, „fotokataliza pod światłem UV”, „powierzchnia 15 razy bardziej kwasowa”, „efektywność fotonowa”, „black light blue”, „fotoindukowana działalność antybakteryjna”, „małe pasmo”, „pasmo od grup azotowych uległo desorpcji podczas wygrzewania w wyższych temperaturach”, „kompleks  $TiO_2-WO_3$ ”, „pomiar widma formaldehydu w chromatografii”. Ponadto na stronie 138 potencjał zeta wyrażony został w elektronowoltach.

Lektura głównej części rozprawy prowokuje pytania i wątpliwości, które zebrałem w następujących punktach:

1. Przy podawanych stężeniach acetaldehydu, około 3,5 mg/L, stężenie wyrażone w ppm vol wynosi około 1780 ppm, a nie 3000 ppm, jak zapowiedziano w rozdziale 6. Całkowite utlenienie  $CH_3CHO$  do  $CO_2$  powinno skutkować maksymalnym stężeniem dwutlenku węgla na poziomie 3560 ppm. Skąd zatem biorą się stężenia  $CO_2$  dochodzące do 7000 ppm? Czy wykonano ślepe próby pomiaru  $CO_2$  przy zerowym stężeniu acetaldehydu? Również na rysunkach 61 i 62 stężenie generowanego  $CO_2$  dla niektórych fotokatalizatorów stabilizuje się na poziomie wyższym niż teoretycznie maksymalny, czyli 600 ppm osiągając np. 1000 ppm. Tego efektu nie da się wytłumaczyć zwiększoną ilością zaadsorbowanego acetaldehydu.

2. Strona 83: Z pomiarów TRMC wynika, że stosunek  $I_{40}/I_{\max}$  jest podobny dla próbek syntetyzowanych w pH autogenicznym i pH = 10, gdyż niebieska i zielona krzywa na Rys. 38 są niemal równoległe. (Skąd wzięły się wartości 0,33 i 0,41 w Tabeli 4, skoro nie wynikają one z Rys. 38?). Warto również zamieścić podziałkę na osi czasu, aby można było określić, czy skala jest liniowa, czy logarytmiczna.
3. Autorka w kilku miejscach pracy wiąże aktywność fotokatalityczną wprost z wielkością krystalitów. Prawdopodobnie jest to zbyt daleko idące uproszczenie, gdyż dla analizowanych serii materiałów zmiana temperatury kalcynacji wpływa na wiele różnych parametrów, nie tylko na wielkość krystalitów.
4. Jak można wytłumaczyć degradację acetaldehydu w warunkach naświetlania światłem widzialnym w układzie bez fotokatalizatora (Rys. 48)?
5. Zastanawiająca jest obserwowana kinetyka reakcji utleniania aldehydu w reaktorze zamkniętym, która – jak wynika z przedstawionych danych – jest prawie zawsze reakcją zerowego, a nie pierwszego rzędu. Jak można wytłumaczyć tę anomalię?
6. Strona 115, zdanie: „Spowolnienie procesu krystalizacji spowodowało, że otrzymany materiał składał się z krystalitów anatazu o stosunkowo małej średnicy.” Na ogół wolniejsza krystalizacja skutkuje powstawaniem większych kryształów, zatem skąd wziął się taki wniosek?
7. Co w Tabeli 10 oznacza zawartość azotu wynikająca ze stechiometrii?
8. Na stronie 130 pojawia się zdanie: „Obecność amorficznego  $\text{TiO}_2$  jest integralnie związana z obecnością okludowanej wody w cząsteczce ditlenku tytanu.” Z kolei na stronie 137 Autorka pisze o „desorpcji okludowanej wody”, a w Podsumowaniu: „Amorficzność  $\text{TiO}_2$  jest związana z obecnością cząstek wody okludowanych na jego powierzchni”. Prosiłbym o wyjaśnienie tych zdań w czasie publicznej obrony z odniesieniem się do pojęcia okluzji.
9. Dlaczego nie wykonano testów fotokatalitycznego utleniania acetaldehydu w reaktorze z lampą rtęciową? Testy takie pozwoliłyby porównać aktywność zsyntetyzowanych materiałów z materiałami komercyjnymi w warunkach naświetlania światłem nadfioletowym.

Mimo powyższych uwag uważam, że zebrany i przedstawiony w rozprawie Pani mgr inż. Magdaleny Woźniak materiał badawczy stanowi ciekawy i wartościowy wkład w rozwój powłok fotokatalizacyjnych opartych na bazie dwutlenku tytanu. Doktorantka wykorzystwała duży wachlarz technik badawczych, który pozwolił dość szczegółowo opisać zsyntetyzowane grupy fotokatalizatorów, a w niektórych przypadkach również przeanalizować elementy mechanizmów procesów fotokatalitycznych. Pani Woźniak rozpoznała i omówiła wpływ różnych parametrów warunkujących przebieg reakcji fotokatalitycznej. Najciekawszym elementem pracy w mojej ocenie było wykazanie wpływu pH środowiska, w którym prowadzono syntezę zol-żel na morfologię, strukturę i właściwości fotokatalityczne powłok. Różnorodność technik badawczych, w tym zastosowanie TRMC i EPR, pozwoliły porównać szybkość relaksacji wzbudzonych materiałów oraz obecność centrów paramagnetycznych powstających w różnych warunkach syntezy fotokatalizatorów. Mimo pewnych zastrzeżeń

---



**prof. dr hab. Wojciech Macyk**

Grupa Fotokatalizy, Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej, Prodziekan ds. badań i współpracy

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

---

merytorycznych, w tym związanych ze sformułowaniem tematu i celu pracy, uważam, że praca stanowi wartościowy wkład do rozwoju powłok fotokatalitycznych. Wartość naukową pracy potwierdzają również cztery publikacje, których współautorką (zawsze na miejscu drugim po Promotorze) jest Pani mgr inż. Magdalena Woźniak. Ważąc zalety i wady recenzowanej rozprawy uważam, że praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (opracowanie powłok fotokatalitycznych, głównie w kontekście utleniania lotnych związków organicznych), a zatem spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Woźniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.