



Ewelina Katarzyna Kusiak-Nejman

**Nanomateriały hybrydowe na bazie ditlenku tytanu
i wybranych prekursorów węglowych z możliwością
wykorzystania w procesach oczyszczania wody i ścieków**

Autoreferat

Szczecin 2019

Spis treści

1. Dane osobowe.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.....	4
4. Wskazanie osiągnięcia 1 wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789)	4
a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego.....	4
b) Publikacje lub inne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	4
c) Discussion of the scientific/artistic goal of the above mentioned work/works and the achieved results, including a discussion of their possible application.....	6
c1) Introduction to the postdoctoral thesis	6
c2) Discussion of the most important achievements in the works presented for the habilitation	6
c3) Podsumowanie – elementy nowości naukowej	12
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych	13
6. Dorobek naukowy w liczbach – podsumowanie	17
7. Literatura	19

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Ewelina Katarzyna Kusiak-Nejman

Data urodzenia: 16.03.1983 r.

Miejsce pracy: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
 Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
 Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
 Zakład Biotechnologii

Dane kontaktowe: ul. Pułaskiego 10, 71–322 Szczecin
 tel. 91 449 60 45
 e-mail: ekusiak@zut.edu.pl

Stanowisko: adiunkt

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

01.02.2014 – 15.06.2014 Doksztalający Kurs Doskonalenia Pedagogicznego dla Nauczycieli Akademickich, dyplom

26.03.2013 Uzyskanie stopnia **doktora nauk technicznych** w dyscyplinie technologia chemiczna, specjalność: technologia nieorganiczna, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, tytuł rozprawy doktorskiej: Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO₂/C do oczyszczania wody i ścieków, promotor: prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski

01.10.2007 – 15.03.2013 Studium doktoranckie Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

04.11.2009 Obrona pracy magisterskiej WSP TWP w Warszawie Wydział Nauk Społecznych w Warszawie, tytuł magistra

01.10.2007– 03.11.2009 Wyższa Szkoła Pedagogiczna Towarzystwa Wiedzy Powszechnej w Warszawie Wydział Nauk Społecznych w Warszawie (studia magisterskie uzupełniające, kierunek: Politologia, specjalność: Polityka samorządowa i regionalna)

06.07.2007 Obrona pracy licencjackiej WSP TWP w Warszawie Wydział Zamiejscowy w Szczecinie, tytuł licencjata

01.10.2003 – 05.07.2007 Wyższa Szkoła Pedagogiczna Towarzystwa Wiedzy Powszechnej w Warszawie Wydział Zamiejscowy w Szczecinie (studia licencjackie, kierunek: Politologia, specjalność: Integracja europejska)

19.06.2007 Obrona pracy magisterskiej, Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, temat pracy: Badanie wpływu adiuwantów na lotność składników preparatów handlowych trifluraliny, promotor: dr inż. Elżbieta Huzar

01.10.2002 – 18.06.2007 Politechnika Szczecińska Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, kierunek: Ochrona środowiska, specjalność: Analityka w ochronie środowiska (studia jednolite magisterskie)

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

od 01.10.2016 Adiunkt w Zakładzie Biotechnologii, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej (zatrudnienie etatowe)

26.03.2016 – 30.09.2017 Asystent naukowy w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej (zatrudnienie w granie badawczym)

03.11.2013 – 25.03.2016 Adiunkt naukowy w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej (zatrudnienie w granie badawczym)

03.06.2013 – 02.11.2013 Asystent naukowy w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej (zatrudnienie w granie badawczym)

4. Wskazanie osiągnięcia 1 wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego: **Nanomateriały hybrydowe na bazie ditlenku tytanu i wybranych prekursorów węglowych z możliwością wykorzystania w procesach oczyszczania wody i ścieków**

b) Publikacje lub inne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

[H1] Antoni W. Morawski, Ewelina Kusiak-Nejman, Jacek Przepiórski, Roksana Kordala, Juliusz Pernak, Cellulose-TiO₂ nanocomposite with enhanced UV-Vis light absorption, **Cellulose** 20 (3) (2013) 1293–1300, ISSN: 0969-0239, data publikacji: czerwiec 2013.

[H2] Juliusz Pernak, Roksana Kordala, Antoni Waldemar Morawski, Ewelina Kusiak-Nejman, Sposób wytwarzania fotostabilnych kompozytów celulozy i tlenku tytanu(IV) z wykorzystaniem cykloheksyloamoniowych cieczy jonowych, **patent P.400205** z dnia 01.12.2016, numer prawa wyłącznego 226095, data zgłoszenia 01.08.2012.

[H3] Ewelina Kusiak-Nejman, Agnieszka Wanag, Łukasz Kowalczyk, Joanna Kapica-Kozar, Beata Tryba, Antoni W. Morawski, The Photocatalytic Performance of Benzene-Modified TiO₂ Photocatalysts under UV-vis Light Irradiation, **Journal of Advanced Oxidation Technologies** 18 (2) (2015) 204–210, ISSN: 1203-8407 data publikacji: 1 lipca 2015.

[H4] Ewelina Kusiak-Nejman, Agnieszka Wanag, Joanna Kapica-Kozar, Antoni W. Morawski, Preparation and characterisation of TiO₂ thermally modified with cyclohexane vapours, **International Journal of Materials and Product Technology** 52 (3–4) (2016) 286–297, ISSN: 0268-1900, data publikacji: 2016.

[H5] Agnieszka Wanag, Ewelina Kusiak-Nejman, Joanna Kapica-Kozar, Antoni Waldemar Morawski, Photocatalytic performance of thermally prepared photocatalysts under artificial solar light,

- Micro & Nano Letters** 11 (4) (2016) 202–206, ISSN: 1759-0443, data publikacji: 1 kwietnia 2016.
- [H6] Ewelina Kusiak-Nejman, Agnieszka Wanag, Łukasz Kowalczyk, Joanna Kapica-Kozar, Antoni W. Morawski, Modification of Titanium Dioxide with Graphitic Carbon from Anthracene Thermal Decomposition as a Promising Method for Visible-Active Photocatalysts Preparation, **Journal of Advanced Oxidation Technologies** 19 (2) (2016) 227–235, ISSN: 1203-8407, data publikacji: lipiec 2016.
- [H7] Agnieszka Wanag, Paulina Rokicka, Ewelina Kusiak-Nejman, J. Kapica-Kozar, Agata Markowska-Szczupak, Antoni W. Morawski, TiO₂/glucose nanomaterials with enhanced antibacterial properties, **Materials Letters** 185 (2016) 264–267, ISSN: 0167-577X, data publikacji: 15 grudnia 2016.
- [H8] Antoni Morawski, Ewelina Kusiak-Nejman, Agnieszka Wanag, Łukasz Kowalczyk, Joanna Kapica, Ludwika Lipińska, Magdalena Aksienionek, Justyna Ostrowska, Sposób modyfikacji ditlenku tytanu grafenem, **patent P.409692** z dnia 13.12.2016, numer prawa wyłącznego 225794, data zgłoszenia 07.10.2014.
- [H9] A.W. Morawski, E. Kusiak-Nejman, A. Wanag, J. Kapica-Kozar, R.J. Wróbel, B. Ohtani, M. Aksienionek, L. Lipińska, Photocatalytic degradation of acetic acid in the presence of visible light-active TiO₂-reduced graphene oxide photocatalysts, **Catalysis Today** 280 (2017) 108–113, ISSN: 0920-5861, data publikacji: 1 lutego 2017.
- [H10] Ewelina Kusiak-Nejman, Agnieszka Wanag, Łukasz Kowalczyk, Joanna Kapica-Kozar, Christophe Colbeau-Justin, María G. Mendez Medrano, Antoni W. Morawski, Graphene oxide-TiO₂ and reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements, **Catalysis Today** 287 (2017) 189–195, ISSN: 0920-5861, data publikacji: 2017.
- [H11] Agnieszka Wanag, Paulina Rokicka, Ewelina Kusiak-Nejman, J. Kapica-Kozar, Rafał J. Wrobel, Agata Markowska-Szczupak, Antoni W. Morawski, Antibacterial properties of TiO₂ modified with reduced graphene oxide, **Ecotoxicology and Environmental Safety** 147 (2018) 788–793, ISSN: 0147-9292, data publikacji: styczeń 2018.
- [H12] Agnieszka Wanag, Ewelina Kusiak-Nejman, Łukasz Kowalczyk, Joanna Kapica-Kozar, Bunsho Ohtani, Antoni W. Morawski, Synthesis and characterization of TiO₂/graphitic carbon nanocomposites with enhanced photocatalytic performance, **Applied Surface Science** 437 (2018) 441–450, ISSN: 0169-4332, data publikacji: 15 kwietnia 2018.
- [H13] Ewelina Kusiak-Nejman, Dariusz Moszyński, Joanna Kapica-Kozar, Agnieszka Wanag, Antoni W. Morawski, Assessment of the Suitability of the One-Step Hydrothermal Method for Preparation of Non-Covalently/Covalently-Bonded TiO₂/Graphene-Based Hybrids, **Nanomaterials** 8 (9) (2018) 647, ISSN: 2079-4991, data publikacji: wrzesień 2018.
- [H14] E. Kusiak-Nejman, R.J. Wróbel, J. Kapica-Kozar, A. Wanag, K. Szymańska, E. Mijowska, A.W. Morawski, Hybrid carbon-TiO₂ spheres: Investigation of structure, morphology and

spectroscopic studies, *Applied Surface Science* 469 (2019) 684–690, ISSN: 0169-4332, data publikacji: 1 marca 2019.

- [H15]** Ewelina Kusiak-Nejman, Antoni W. Morawski, TiO₂/graphene-based nanocomposites for water treatment: A brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental* 253 (2019) 179–186, ISSN: 0926-3373, data publikacji on-line: 18 kwietnia 2019.

Ewelina Kusiak-Nejman

c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:

c1) Wprowadzenie do rozprawy habilitacyjnej

Główną motywacją do podjęcia tematyki wskazanej w punkcie 4a była chęć rozszerzenia badań prowadzonych w ramach realizowanej pracy doktorskiej o nowe grupy prekursorów węglowych, które nie były dotąd stosowane do modyfikacji ditlenku tytanu. Dodatkowo zaczęło pojawiać się coraz więcej publikacji poświęconych wyjątkowym właściwościom materiałów grafenowych, w tym możliwości zastosowania grafenu jako doskonałego przewodnika [1]. Tematyka prac, przedstawionych w punkcie 4b niniejszego Autoreferatu, stanowi zatem kontynuację prowadzonych przeze mnie badań, z tą różnicą, że w procesie modyfikacji ditlenku tytanu jako prekursorów węgla użyłam m.in. celulozy i cieczy jonowych, cukrów prostych, węglowodorów cyklicznych i aromatycznych, a także różnych form grafenu (formy utlenionej i zredukowanej). Przewodnik ten stanowi przegląd 15 prac (13 publikacji naukowych i 2 patentów krajowych), opisujących otrzymywanie oraz zastosowanie modyfikowanych materiałów nanostrukturalnych na bazie ditlenku tytanu w procesach oczyszczania wody z zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych. Należy również zaznaczyć, że materiałem wyjściowym wykorzystywanym w procesie modyfikacji był zawsze oczyszczony półprodukt, stosowany w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. do produkcji bieli tytanowej. Półprodukt ten poddaje się wstępnej obróbce chemicznej w celu usunięcia siarki i jej związków jako pozostałości pohydrolitycznego kwasu siarkowego(VI), używanego w procesie rozkładu ilmenitu. Tak przygotowany materiał wyjściowy (o określonych właściwościach fizyko-chemicznych) poddawany był dopiero modyfikacjom z wykorzystaniem różnych prekursorów węgla.

c2) Omówienie najważniejszych osiągnięć w pracach przedstawionych do habilitacji

Pierwsze publikacje uwzględnione w cyklu tematycznie powiązanych prac, dotyczą sposobu wytwarzania fotostabilnych materiałów kompozytowych na bazie celulozy i ditlenku tytanu w obecności cykloheksyloamoniowych cieczy jonowych (prace **H1** i **H2**), z tym, że w przypadku patentu **H2**, na etapie otrzymywania kompozytów oprócz octanu (cykloheksylo)heksyloдимetyloamoniowego (którego użyto również w procesie preparatyki opisanej w pracy **H1**), zastosowano także: 2-etoksyoctan butylo-(cykloheksylo)dimetyloamoniowy, mrówczan butylo-(cykloheksylo)dimetyloamoniowy, 2-metoksyoctan

(cykloheksylo)heksylodimetyloamoniowy, 2-(2-metoksyetoksy)octan (cykloheksylo)butylodimetyloamoniowy oraz 2-[2-(2-metoksyetoksy)etoksy]octan (cykloheksylo)heksylodimetyloamoniowy. Badania nad określeniem właściwości fotokatalitycznych i absorpcyjnych przeprowadziłam dla kompozytów otrzymanych z wykorzystaniem octanu (cykloheksylo)heksylodimetyloamoniowego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że pomimo dodatku ditlenku tytanu do kompozytu o złożonej strukturze chemicznej, w tym przypadku TiO_2 nie działa jak typowy fotokatalizator, gdyż dla badanego układu w czasie 24 h ciągłego naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem UV nie odnotowałam zmian stężenia barwnika azowego, użytego jako modelowe zanieczyszczenie wody, ani zmian zawartości ogólnego węgla organicznego. Na podstawie badań UV-VIS/DRS stwierdziłam polepszenie właściwości absorpcyjnych kompozytu, zarówno w zakresie promieniowania UV jak i VIS. Dla badanego materiału stopień absorpcji promieniowania UV wzrósł do 98%, a promieniowania VIS do ok. 60% w odniesieniu do mikrokrystalicznej celulozy i celulozy otrzymanej w reakcji strącania (materiał odniesienia). W przypadku promieniowania widzialnego wzrost ten był spowodowany obecnością grup azotowych na powierzchni dodawanego fotokatalizatora, pochodzących z wstępnej obróbki surowego półproduktu stosowanego do produkcji bieli tytanowej (szczegółowy opis w punkcie c1). Dodatkowo na podstawie wyników badań analizy termogravimetrycznej stwierdziłam, że otrzymany kompozyt wykazuje stabilność termiczną w porównaniu do materiałów odniesienia (badania opisane w pracy **H1**). Kompozyty te mogą znaleźć zastosowanie jako dodatki do produkcji materiałów o podwyższonej zdolności pochłaniania promieniowania ultrafioletowego. Materiały te można także wykorzystać w przemyśle papierniczym do produkcji papieru o podwyższonej odporności na szkodliwe działanie promieniowania UV. Należy również zaznaczyć, że kompozyty te można przygotowywać w postaci różnych form użytkowych: proszków, granulek, cienkich filmów czy powłok.

W kolejnych publikacjach (**H3-H6** oraz **H12** i **H14**) przeprowadziłam dyskusję dotyczącą wykorzystania węglowodorów cyklicznych oraz aromatycznych jako prekursorów węgla w procesie modyfikacji ditlenku tytanu w celu podwyższenia aktywności fotokatalitycznej otrzymanych nanomateriałów. Fotokatalizatory C/TiO_2 , opisane w pracy **H4**, zostały otrzymane w układzie zamkniętym poprzez odparowanie ciekłego cykloheksanu wprowadzonego pod warstwę ditlenku tytanu, w wyniku czego zachodziło osadzanie jego par na powierzchni TiO_2 . Proces prowadzony był w temp. 300-500°C ($\Delta t=100^\circ\text{C}$) przez 4 h. Po przeprowadzeniu badań strukturalnych stwierdziłam, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania znacząco maleje powierzchnia właściwa próbek (312 m^2/g dla wyjściowego TiO_2 i poniżej 60 m^2/g dla próbek modyfikowanych), a wzrasta średnia wielkość krystalitów anatazu, natomiast ilość węgla osadzonego na powierzchni TiO_2 była nieznaczna. Aktywność fotokatalityczną badanych próbek wyznaczono w oparciu o rozkład wodnego roztworu fenolu pod wpływem promieniowania UV. Dla wszystkich otrzymanych próbek aktywność fotokatalityczna (wyrażona zarówno stopniem rozkładu fenolu oraz stopniem mineralizacji fenolu i pośrednich produktów jego rozkładu) była wyższa w odniesieniu do wyjściowego TiO_2 i referencyjnego KRONOClean 7000 (KRONOS Worldwide, Inc., USA), który jest fotokatalizatorem zawierającym węgiel w swojej strukturze i według rekomendacji producenta, wykazuje aktywność zarówno w zakresie promieniowania UV jak i VIS [2]. Aktywność fotokatalityczna otrzymanych nanomateriałów była najwyższa dla próbki o najniższej zawartości węgla. Tę samą metodę preparatyki nanomateriałów C/TiO_2 zastosowałam

w przypadku modyfikacji wyjściowego TiO_2 za pomocą par benzenu (praca **H3**). Podobnie jak w przypadku opisanym powyżej, wszystkie otrzymane próbki charakteryzowały się wyższą aktywnością w odniesieniu do wyjściowego TiO_2 i referencyjnego KRONOClean 7000, a najwyższą aktywność odnotowałam dla fotokatalizatora wygrzewanego w temp. 500°C , zawierającego najmniejszą ilość węgla (0,37% mas.). Wnioski te potwierdziłam również w przypadku modyfikacji ditlenku tytanu za pomocą par naftalenu i antracenu (publikacje **H5** i **H6**), z tą różnicą, że aktywność otrzymanych materiałów była określana dla fotokatalizatorów wzbudzanych za pomocą promieniowania widzialnego. Niezależnie od rodzaju zastosowanego prekursora węgla stopień rozkładu fenolu był najwyższy dla próbki o najniższej zawartości węgla.

Aktywność fotokatalityczną nanomateriałów otrzymanych poprzez modyfikację wyjściowego TiO_2 za pomocą benzenu jako źródła węgla określiłam również w oparciu o rozkład barwnika tiazynowego błękitu metylenowego (standardu do oceny aktywności fotokatalitycznej wg normy ISO 10676:2010) oraz kwasu octowego (publikacja **H12**). Fotokatalizatory C/TiO_2 przygotowano w wyniku przepuszczania gazu obojętnego przez płuczkę z benzenem i osadzania jego par na powierzchni ditlenku tytanu przy jednoczesnej obróbce termicznej w temp. $300\text{-}700^\circ\text{C}$ ($\Delta t=100^\circ\text{C}$) przez 4 h. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdziłam, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania wzrasta średnia wielkość krystalitów anatazu, a w przypadku próbki $\text{TiO}_2\text{-B-}700$ nastąpiła transformacja fazy anatazowej w rutil. Wzrost wielkości krystalitów spowodował zmiany w wielkości powierzchni właściwej, natomiast ilość osadzonego na powierzchni TiO_2 węgla wpłynęła na zmiany wielkości porów (oba te parametry malały ze wzrostem temperatury wygrzewania). Zarówno w przypadku rozkładu kwasu octowego jak i błękitu metylenowego najwyższym stopniem usunięcia zanieczyszczeń modelowych charakteryzował się fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-B-}600$. Należy zaznaczyć, że fotoaktywność pozostałych materiałów była zależna od temperatury wygrzewania i zawartości węgla w próbkach (generalnie, im wyższa temperatura tym wyższa zawartość węgla i tym wyższy stopień usunięcia zanieczyszczeń). Stwierdziłam również, że znaczącą rolę w przypadku fotoutleniania błękitu metylenowego pełni adsorpcja, której stopień był najwyższy dla próbki $\text{TiO}_2\text{-B-}600$ (dla pozostałych materiałów stopień adsorpcji wzrastał wraz z temperaturą wygrzewania). Stopień adsorpcji barwnika jest z kolei związany z rodzajem i zawartością grup funkcyjnych obecnych na powierzchni materiałów węglowych. Im więcej powierzchniowych grup tlenowych na powierzchni materiału tym większa liczba interakcji z cząsteczkami barwnika i tym wyższy stopień adsorpcji [3]. Właśnie ze względu na obecność tego typu grup powierzchniowania płatka grafenowego naładowana jest ujemnie, a błękit metylenowy jest barwnikiem należącym do grupy barwników kationowych, co sprzyja wysokiej adsorpcji. Przeprowadziłam również badania nad możliwością wielokrotnego wykorzystania fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-B-}600$. Wyniki uzyskanych badań potwierdziły, że jest to materiał wykazujący stabilność, a niewielki spadek aktywności, odnotowanych w kolejnych cyklach, był spowodowany ubytkiem fotokatalizatora na etapie separacji z roztworu. Aktywność fotokatalityczna próbki $\text{TiO}_2\text{-B-}700$ była niższa niż pozostałych próbek, co było związane z obecnością fazy rutilowej w próbce. Prowadzenie procesu osadzania par benzenu na powierzchni TiO_2 w zakresie $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ ($\Delta t=50^\circ\text{C}$) spowodowało otrzymanie nanomateriałów hybrydowych jako mieszaniny sfer węglowych (w układzie typu rdzeń-osnowa), krystalitów rutilu pokrytych kilkoma warstwami węgla oraz płatków grafitowych i cienkich płatków grafenowych (publikacja **H14**). Im wyższa

temperatura kalcynacji, tym więcej nanostruktur typu rdzeń-osnowa. Przedstawiony typ modyfikacji należy uznać za nowatorski, ponieważ nie został on wcześniej opisany w literaturze przedmiotu, a otrzymane w ten sposób materiały nanostrukturalne mogą być wykorzystane w procesach usuwania zanieczyszczeń z wody lub powietrza w procesie adsorpcji. Co prawda w pracy autorstwa Yin i in. [4] omówiono proces pirolizy węglowodorów, ale w wyniku tego procesu otrzymano jedynie czyste sfery węglowe.

Jednym z głównych problemów w przypadku fotokatalizatorów otrzymywanych na bazie ditlenku tytanu jest szybkość rekombinacji fotowzbudzonych nośników ładunku, co w znaczący sposób wpływa na ograniczenie aktywności fotokatalitycznej tych nanomateriałów [5]. Zastosowanie grafenu jako prekursora węglowego, który w układzie TiO_2 /grafen pełni rolę akceptora elektronów [6], może wpływać za spowolnienie procesu rekombinacji par elektron-dziura w półprzewodniku, co z kolei warunkuje wzrost wydajności procesu fotokatalitycznego [7]. W pracach **H8-H10** i **H13** omówiłam proces otrzymywania nanomateriałów hybrydowych z wykorzystaniem oczyszczonego wyjściowego TiO_2 (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.) oraz utlenionej (GO) lub zredukowanej (rGO) formy grafenu, produkowanych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME, Warszawa). Wykorzystanie nanokompozytów, otrzymanych z tego typu materiałów wyjściowych, nie było dotąd badane w procesach fotokatalitycznego oczyszczania wody. W patencie **P.409692** (oznaczonym jako **H8** w wykazie) przedstawiłam możliwość wykorzystania układów TiO_2 /rGO w procesach fotokatalitycznego usuwania fenolu z wody w wyniku aktywacji fotokatalizatora sztucznym źródłem promieniowania widzialnego. Dowiodłam, że nawet niewielki dodatek rGO (w badaniach użyłam 0,1-0,5% mas.) wpłynął znacząco na efektywność procesu rozkładu zanieczyszczenia. Stopień rozkładu i mineralizacji dla najbardziej aktywnej próbki (TiO_2 -rGO_0,5% mas.) wynosił odpowiednio ok. 41 i 45%, co w przypadku promieniowania widzialnego jest wynikiem obiecującym. Dla wyjściowego TiO_2 zarówno stopień rozkładu jak i mineralizacji był zdecydowanie niższy (odpowiednio ok. 23% i 10%). Wzrost aktywności nanokompozytów TiO_2 /rGO był spowodowany polepszeniem właściwości absorpcyjnych nanomateriałów w zakresie promieniowania widzialnego oraz spowolnieniem procesu rekombinacji fotowzbudzonych nośników ładunku w wyniku wychwycenia elektronu ($\text{TiO}_2 e^-_{cb}$). Wnioski te zostały przeze mnie potwierdzone w pracach **H9** i **H10**. W publikacji **H9** po raz pierwszy omówiłam rozkład kwasu octowego w obecności nanomateriałów hybrydowych TiO_2 /rGO, otrzymanych metodą opisaną w patencie **P.409692** (praca **H8**), pod wpływem naświetlania zawiesziny reakcyjnej sztucznym promieniowaniem widzialnym. Także w tym przypadku próbka zawierająca 0,5% mas. wykazywała najwyższą aktywność w stosunku do usuwanego zanieczyszczenia, stąd wniosek, że również w przypadku materiałów grafenowych obowiązuje zasada doboru optymalnej dawki prekursora węglowego. Przy współpracy z grupą prof. Ohtaniego z Hokkaido University w Japoni, możliwe było wykonanie spektrum działania (action spectra) dla wyjściowego TiO_2 oraz TiO_2 -rGO_0,5% mas. Na podstawie analizy wyników potwierdziłam polepszenie właściwości absorpcyjnych próbki zawierającej rGO w zakresie promieniowania widzialnego. W pracy **H10** przeprowadziłam natomiast dyskusję dotyczącą wykorzystania metody czasowo-rozdzielczego przewodnictwa mikrofalowego (TRMC) do określenia czasu życia fotowzbudzonych elektronów w układach TiO_2 /GO i TiO_2 /rGO. Należy podkreślić, że analizy te były badaniami nowatorskimi na skalę światową. W tym przypadku nanokompozyty

TiO₂/GO i TiO₂/rGO zostały otrzymane metodą hydrotermalną (z wykorzystaniem wody jako medium ciekłego) i solwotermalną (z wykorzystaniem alkoholu metylowego i 1-butyłowego) w temp. 200°C przez 4 h. W celu określenia roli alkoholi alifatycznych w procesie spowolnienia czasu rekombinacji przygotowałam również próbki TiO₂-MetOH i TiO₂-ButOH. Aktywność fotokatalityczną materiałów określiłam na podstawie rozkładu fenolu pod wpływem naświetlania zawiesiny reakcyjnej sztucznym źródłem promieniowania widzialnego. Każda z otrzymanych próbek wykazywała wyższą aktywność w odniesieniu do wyjściowego TiO₂. Najwyższy stopień rozkładu fenolu odnotowałam dla kompozytów TiO₂/GO otrzymywanych w atmosferze alkoholi alifatycznych. Próbki TiO₂-MetOH i TiO₂-ButOH wykazywały nieco wyższą aktywność niż próbki TiO₂-R-OH/rGO. Badania mobilności ładunków wykazały natomiast, że to próbki zawierające w swoim składzie utlenioną formę grafenu (GO) charakteryzują się niższym stopniem rekombinacji fotowzbudzonych nośników ładunku, co tłumaczy ich wysoką aktywność. Udowodniłam tym samym, przy wykorzystaniu metody innej niż pomiary widm fotoluminescencji, że materiały grafenowe w nanokompozytach rzeczywiście przyczyniają się do spowolnienia procesu rekombinacji. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam też, że rola alkoholu zastosowanego na etapie otrzymywania próbek jest kluczowa dla spowolnienia czasu rekombinacji, ponieważ alkohol pełni rolę „wychwytywacza” dziur (ang. hole scavenger) [8]. Przy czym różnice pomiędzy próbkami otrzymanymi w atmosferze metanolu i butan-1-olu były niewielkie. Stwierdziłam natomiast, że dla nanomateriałów otrzymanych w obecności wody, użytej jako medium ciekłe, zjawisko rekombinacji zachodziło dużo szybciej. Zastanawiającym było jednak to, że to próbki z utlenioną formą grafenu wykazują lepszą mobilność ładunków niż próbki z rGO. W związku z powyższym, przeprowadziłam bardziej szczegółowe badania strukturalne nanokompozytów TiO₂/GO i TiO₂/rGO, co przedstawiłam w publikacji **H13**. Badania wykonane metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) pozwoliły na stwierdzenie, że na etapie preparatyki nanomateriałów TiO₂/GO dochodzi do termicznej redukcji części grup funkcyjnych zawierających tlen, a forma GO przechodzi częściowo w formę rGO. Wnioskowanie o rodzaju grup funkcyjnych obecnych na powierzchni GO tylko za pomocą metody FTIR/DRS jest więc niewystarczające. Dowiodłam także, że w przypadku komercyjnego fotokatalizatora TiO₂ (z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.) o scharakteryzowanej strukturze nie jest możliwe wytworzenie wiązań pomiędzy TiO₂ a żadną z form grafenu przy wykorzystaniu modyfikacji ciśnieniowej. Całość badań nad rolą materiałów grafenowych w układach TiO₂/grafen podsumowałam w pracy przeglądowej **H15**. W publikacji tej przedstawiłam rozważania innych badaczy nad rolą grafenu (zarówno w postaci utlenionej jak i zredukowanej) w połączeniu z ditlenkiem tytanu z podaniem zaproponowanych przez nich mechanizmów transferu nośników ładunku w nanokompozytach TiO₂/grafen. Omówiłam również przykłady zastosowania tych nanomateriałów w procesach oczyszczania wody i ścieków.

W przypadku procesów oczyszczania wody bardzo ważny aspekt stanowi również usuwanie zanieczyszczeń mikrobiologicznych. W badaniach nad możliwością wykorzystania nowoczesnych nanomateriałów w procesach dezaktywacji mikroorganizmów zawartych w wodzie, jako modelowe zanieczyszczenie mikrobiologiczne wody wykorzystuje się najczęściej bakterie *Escherichia coli*. Drobnoustroje te są bowiem bakteriami wskaźnikowymi zanieczyszczenia fekalnego wody i nie mogą występować w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [9]. Tematyka badań przedstawiona

w publikacjach oznaczonych w wykazie jako **H7** i **H11**, dotyczy określenia właściwości antybakteryjnych nanomateriałów C/TiO₂ i TiO₂/rGO na podstawie procesu dezaktywacji komórek bakterii *E. coli* zawartych w wodzie, w wyniku naświetlania zawiesiny reakcyjnej sztucznym promieniowaniem słonecznym. Nanomateriały C/TiO₂, opisane w pracy **H7**, otrzymałam metodą hydrotermalną w wyniku ciśnieniowej modyfikacji wyjściowego TiO₂ (w temp. 180°C przez 5 h) roztworem glukozy. Tak przygotowane fotokatalizatory poddałam następnie wygrzewaniu w temp. 200-800°C ($\Delta t=200^\circ\text{C}$) przez 4 h w atmosferze gazu obojętnego, żeby uzyskać materiały o odpowiednim składzie fazowym. W celu określenia wpływu modyfikacji TiO₂ za pomocą glukozy, w taki sam sposób przygotowałam również grupę fotokatalizatorów bez dodatku glukozy. Jako materiał referencyjny zastosowałam komercyjnie dostępny fotokatalizator KRONOClean 7000 (KRONOS Worldwide, Inc., USA). Według informacji podanych przez producenta, fotokatalizator ten wykazuje aktywność fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego, a także przyczynia się do zahamowania wzrostu różnego typu mikroorganizmów, w tym bakterii [2]. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że aktywność antybakteryjna wszystkich próbek modyfikowanych glukozą jest wyższa niż ich kalcynowanych odpowiedników. Próbki oznaczone jako TiO₂-G-400 i TiO₂-G-600, zawierające odpowiednio 0,47 i 0,17% mas. węgla, wykazywały najwyższą aktywność bakteriobójczą, którą powiązałam zarówno z zawartością węgla, jak i wielkością krystalitów, a co za tym idzie, wielkością powierzchni właściwej. Stwierdziłam, że czynnikiem determinującym aktywność bakteriobójczą badanych próbek jest jednak zawartość węgla, gdyż po procesie modyfikacji glukożą odnotowałam wzrost średniej wielkości krystalitów anatazu oraz spadek wielkości powierzchni właściwej. W przypadku tego rodzaju próbek generowana jest większa liczba reaktywnych form tlenu (rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$ i anionorodników ponadtenkowych $\text{O}_2^{\cdot-}$), które biorą udział w degradacji zewnętrznej ściany komórkowej i błony komórkowej bakterii [10]. Należy również zaznaczyć, że tylko dla wyżej wymienionych próbek odnotowałam wyższą aktywność w odniesieniu do wyjściowego TiO₂. Próbki TiO₂-800 i TiO₂-G-800 wykazywały znikomą aktywność ze względu na przeważającą obecność fazy rutyłowej (odpowiednio 99% i 98%) i niską wartość powierzchni właściwej. Jednak proces dezaktywacji *E. coli* w obecności próbki TiO₂-G-800, zawierającej 0,05% mas. węgla był szybszy niż w przypadku próbki TiO₂-800, co również potwierdza wniosek, że modyfikacja węglem wpływa na wzrost aktywności antybakteryjnej nanomateriałów na bazie TiO₂. W pracy **H11** potwierdziłam, że modyfikacja ditlenku tytanu za pomocą związków węglowych skutkuje wzrostem aktywności antybakteryjnej, jednak jako prekursor węgla zastosowałam zredukowaną formę grafenu rGO (od 0,5 do 2,5% mas.). Próbki TiO₂/rGO zostały otrzymane w metodą hydrotermalną (w temp. 180°C przez 5 h). Proces dezaktywacji bakterii *E. coli* przeprowadziłam przy wykorzystaniu tego samego źródła promieniowania oraz tego samego szczepu bakterii (K12) co w pracy **H7**. Stwierdziłam, że obecność rGO w kompozycie TiO₂/rGO przyspieszyła proces dezaktywacji komórek bakterii *E. coli* w odniesieniu do wyjściowego TiO₂. Po modyfikacji TiO₂ zmiana uległa wartość potencjału zeta badanych próbek z ujemnego (dla wyjściowego TiO₂) na dodatni. Bakterie *E. coli* należą do grupy bakterii gramujemnych, dla których wartość potencjału zeta wynosi w granicach -40 do -45 mV [11]. Dodatnia wartość potencjału zeta wpływa na lepszy kontakt komórek bakteryjnych z powierzchnią kompozytu, powodując szybszą ich dezaktywację. Należy jednak stwierdzić, że nie tylko wartość potencjału zeta warunkuje proces unieszkodliwiania mikroorganizmów, ale też zawartość prekursora

węgla. Najwyższą aktywnością odznaczała się próbka zawierająca 1,5% mas. rGO, dla której wartość potencjału zeta wynosiła +8,29 mV. Teoretycznie to próbka TiO₂/rGO-2,5 powinna odznaczać się najwyższą aktywnością, bo wartość potencjału zeta dla tej próbki wynosiła +15,6 mV. Jednak zbyt duża zawartość prekursora węgla może powodować blokowanie miejsc aktywnych w TiO₂, stąd bardzo często w przypadku modyfikacji ditlenku tytanu za pomocą węgla wyznacza się optymalną dawkę dodatku prekursora węglowego.

c3) Podsumowanie – elementy nowości naukowej

Jako elementy nowości naukowej we wspomnianych publikacjach należy wymienić:

- opracowanie nowej metody otrzymywania odpornych termicznie i chemicznie kompozytów celulozy i ditlenku tytanu z wykorzystaniem cykloheksyloamoniowych cieczy jonowych o podwyższonej zdolności pochłaniania promieniowania UV-VIS (prace **H1** i **H2**),
- zaproponowanie używania komercyjnie dostępnego fotokatalizatora KRONOClean 7000 (KRONOS Worldwide, Inc., USA) jako materiału referencyjnego w odniesieniu do innych fotokatalizatorów modyfikowanych węglem, aktywnych w zakresie promieniowania UV oraz VIS, zamiast powszechnie stosowanego AEROXIDE® TiO₂ P25 (Evonik Industries AG, Niemcy), który wykazuje aktywność jedynie w zakresie promieniowania ultrafioletowego,
- przeprowadzenie modyfikacji wyjściowego ditlenku tytanu za pomocą par węglowodorów cyklicznych (praca **H4**) oraz aromatycznych (prace **H3**, **H5**, **H6** i **H12**) w celu otrzymania nanomateriałów o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej ze wskazaniem znaczącej roli adsorpcji w przypadku rozkładu zanieczyszczeń barwnych,
- wykazanie stabilności otrzymanych materiałów C/TiO₂ w kolejnych cyklach rozkładu zanieczyszczeń barwnych wody (publikacja **H12**),
- zaproponowanie metody otrzymywania nanomateriałów hybrydowych typu rdzeń-otoczka, gdzie rolę rdzenia pełnią krystality rutyłu, a otoczka węglowa została wytworzona w wyniku osadzania par benzenu (publikacja **H14**),
- zaproponowanie metody otrzymywania nanomateriałów kompozytowych na bazie ditlenku tytanu oraz utlenionej lub zredukowanej formy grafenu, o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania widzialnego (prace **H8-H10**),
- określenie mobilności nośników ładunku w nanomateriałach kompozytowych TiO₂/rGO i TiO₂/GO z wykorzystaniem metody czasowo-rozdzielczego przewodnictwa mikrofalowego TRMC (publikacja **H10**),
- wskazanie roli alkoholi alifatycznych w układach TiO₂-R-OH/rGO i TiO₂-R-OH /GO jako „wychwytywaczy” dziur, co skutkuje spowolnieniem procesu rekombinacji fotowzbudzonych ładunków, a tym samym, podwyższeniem aktywności fotokatalitycznej nanomateriałów (publikacja **H10**),
- wykazanie, iż nie jest możliwym wytworzenie wiązań chemicznych pomiędzy TiO₂ i różnymi formami grafenu jeżeli preparatyka prowadzona jest metodą hydro- lub sowo-termalną bez użycia dodatkowych reagentów, a jako materiały wyjściowe stosuje się komercyjnie dostępne produkty (publikacja **H13**),

- przeprowadzenie modyfikacji ditlenku tytanu w obecności glukozy jako prekursora węgla i określenie jego roli w procesie dezaktywacji komórek bakterii *E. coli* (publikacja **H7**).

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych

W roku 2002 rozpoczęłam studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej na kierunku Ochrona środowiska. W roku 2003 rozpoczęłam również studia licencjackie w Wyższej Szkole Pedagogicznej Towarzystwa Wiedzy Powszechnej w Warszawie, Wydział Zamiejscowy w Szczecinie na kierunku Politologia, które ukończyłam w roku 2007. W tym samym roku przygotowałam i obroniłam pracę magisterską pt. „Badanie wpływu adiuwantów na lotność składników preparatów handlowych trifluraliny” pod kierunkiem dr inż. Elżbiety Huzar. Jednolite studia magisterskie ukończyłam z wynikiem bardzo dobrym. W roku 2007 rozpoczęłam magisterskie studia uzupełniające w Wyższej Szkole Pedagogicznej Towarzystwa Wiedzy Powszechnej w Warszawie, Wydział Nauk Społecznych w Warszawie na kierunku Politologia, które ukończyłam w roku 2009. Od października 2007 do marca 2013 r. byłam uczestnikiem Studiów Doktoranckich Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Pracę doktorską pt. „Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO_2/C do oczyszczania wody i ścieków”, napisaną pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Antoniego W. Morawskiego, obroniłam z wyróżnieniem w dniu 26 marca 2013 r. Od czerwca 2013 r. do września 2016 r. byłam zatrudniona na stanowisku asystenta i adiunkta naukowego w ramach realizowanego projektu badawczego MAESTRO 3, kierowanego przez prof. dr hab. inż. Antoniego W. Morawskiego. Od 1 października 2016 r. jestem zatrudniona na stanowisku adiunkta badawczo-dydaktycznego w Zakładzie Biotechnologii (Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie).

Tematyka badań bezpośrednio związanych z realizacją pracy doktorskiej obejmowała: modyfikację ditlenku tytanu za pomocą różnorzędowych alkoholi alifatycznych, charakterystykę strukturalną otrzymanych fotokatalizatorów, określenie pojemności adsorpcyjnej, efektywności rozkładu modelowych zanieczyszczeń wody w postaci barwników organicznych i fenolu oraz ocenę właściwości antibakteryjnych otrzymanych nanomateriałów w odniesieniu do materiału wyjściowego (półproduktu poddanego wstępnej obróbce chemicznej) oraz referencyjnego (komercyjnego AEROXIDE® TiO_2 P25, Evonik Industries AG, dawniej Degussa). Jako materiał wyjściowy do preparatyki fotokatalizatorów wykorzystywałam (i nadal wykorzystuję) półprodukt stosowany do produkcji bieli tytanowej przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. (wcześniej Zakłady Chemiczne „Police” S.A.). Ze względu na fakt, iż jest to półprodukt zawierający pozostałości pohydrolitycznego kwasu siarkowego(VI), używanego w procesie rozkładu ilmenitu, wspólnie z zespołem, kierowanym przez prof. dr hab. inż. Antoniego W. Morawskiego, opracowałam sposób usuwania siarki i jej związków z surowego półproduktu. Pracę nad tym rozwiązaniem w zdecydowanym stopniu ułatwiło mi poznanie podstaw procesu technologicznego produkcji bieli tytanowej w Z.Ch. „Police” S.A., gdzie z własnej inicjatywy odbyłam miesięczną praktykę zawodową.

Wyniki przeprowadzonych badań wstępnych pozwoliły mi na przygotowanie wniosku o grant promotorski „Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO_2/C do oczyszczania wody i ścieków”, który otrzymałam w roku 2010 (nr grantu N N209 088238). W roku 2008 i 2011 otrzymałam stypendium

Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie”, za innowacyjność prowadzonych badań. W ramach realizacji pracy doktorskiej, grantu promotorskiego i przyznanych stypendiów powstały publikacje naukowe, oznaczone w wykazie dorobku naukowego jako **A1–A7**, **A9**, **A12–A14** oraz patenty **P.389172** i **P.389174**. Jako elementy nowości naukowej we wspomnianych publikacjach należy wymienić:

- wykorzystanie różnorzędowych alkoholi alifatycznych jako prekursorów węgla w procesie otrzymywania fotokatalizatorów o podwyższonej pojemności sorpcyjnej (w stosunku do barwników organicznych) i aktywności fotokatalitycznej (w odniesieniu do wszystkich zastosowanych modelowych zanieczyszczeń wody),
- określenie wpływu rzędowości użytych prekursorów węgla na pojemność sorpcyjną, aktywność fotokatalityczną i antybakteryjną otrzymanych nanomateriałów TiO_2/C ,
- określenie stabilności chemicznej fotokatalizatorów TiO_2/C , badanej na podstawie cyklicznego rozkładu barwników z wykorzystaniem tego samego fotokatalizatora w każdym następnym cyklu,
- zaproponowaniu sposobu określania aktywności fotokatalitycznej w oparciu o stopień mineralizacji zanieczyszczenia głównego i pośrednich produktów jego rozkładu (na podstawie analizy zawartości ogólnego węgla organicznego w badanej zawieszynie),
- zaproponowaniu sposobu określania aktywności fotokatalitycznej w przypadku rozkładu zanieczyszczeń barwnych zawartych w wodzie dla fotokatalizatorów, które wykazują podwyższoną pojemność sorpcyjną w stosunku do tego rodzaju zanieczyszczeń (patenty **P.389172** i **P.389174**).

W okresie realizacji pracy doktorskiej moja aktywność naukowa wykraczała również poza granice macierzystej uczelni. W roku 2010 przyznane zostało mi prestiżowe stypendium Konferencji Rektorów Uniwersytetów Szwajcarskich Sciex-CRUS, co pozwoliło mi na odbycie półrocznego stażu w École Polytechnique Fédérale de Lausanne w Szwajcarii (w terminie 01.01–30.06.2011). Moimi opiekunami naukowymi byli prof. César Pulgarin i dr John Kiwi. W ramach realizowanych badań zajmowałam się otrzymywaniem samooczyszczających się materiałów tekstylnych modyfikowanych jonami srebra lub miedzi z naciskiem na ich podwyższoną aktywność bakteriobójczą. Materiały te otrzymywane były metodami napyłania magnetronowego oraz osadzania cienkich warstw z fazy gazowej (metodą HiPIMS). W pierwszej kolejności wykonałam badania dezaktywacji komórek bakteryjnych w oparciu o szczep *K12 E. coli* (wyniki badań opublikowane w artykułach oznaczonych jako **A8**, **A10** i **A11** w wykazie). Następnie, przy współpracy z Centre Hospitalier Universitaire Vaudois (CHUV) w Lozannie, wybrana grupa materiałów tekstylnych, modyfikowanych jonami miedzi, została przebadana pod kątem ich przydatności w unieszkodliwianiu bakterii *Staphylococcus aureus* opornych na metycylinę (MRSA). Obiecujące wyniki tych prac zostały opublikowane w 2012 r. w czasopiśmie *Applied and Environmental Microbiology* (pozycja **A12** w wykazie dorobku).

Moje zaangażowanie w pracę naukową zostało również nagrodzone przez Prezydenta Miasta Szczecin w postaci przyznawanych w latach 2011 i 2012 stypendiów naukowych dla doktorantów, a praca doktorska otrzymała wyróżnienie w konkursie o "Nagrodę Prezydenta Miasta Szczecin za najlepszą pracę doktorską ukierunkowaną na nowoczesne technologie i innowacje" (rok 2014).

Po obronie pracy doktorskiej kontynuowałam tematykę badań nad otrzymywaniem nowych nanomateriałów hybrydowych na bazie ditlenku tytanu oraz innych prekursorów węglowych (celulozy

i cieczy jonowych, cukrów, węglowodorów cyklicznych i aromatycznych oraz utlenionej i zredukowanej formy grafenu, co stanowi główną tematykę wniosku habilitacyjnego. Oprócz wskazanej tematyki badań brałam również udział w realizacji 2 projektów badawczych, kierowanych przez dr hab. inż. Magdalenę Janus (Wydział Budownictwa i Architektury ZUT w Szczecinie), dotyczących samooczyszczających się materiałów budowlanych (projekt badawczy SONATA 1, umowa DEC-2011/01/D/ST5/03467 oraz projekt badawczy LIDER III, umowa Lider/14/30-L3/11NCBR/2012). Właściwości samooczyszczające zostały nadane materiałom budowlanym poprzez modyfikację produktów wyjściowych (cementu, betonu, gipsu szpachlowego, gliny czy fryty ceramicznej) za pomocą ditlenku tytanu poddanego obróbce termicznej w atmosferze amoniaku lub/i par alkoholi alifatycznych (oznaczanego w pracach jako N,C-TiO₂ lub N-TiO₂ oraz C-TiO₂), co stanowiło wartość dodaną w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy. Po raz pierwszy do modyfikacji materiałów budowlanych zastosowano fotokatalizatory modyfikowane azotem lub węglem oraz jednocześnie azotem i węglem. Wyniki badań nad potwierdzeniem właściwości samooczyszczających fotokatalitycznych materiałów budowlanych na bazie zapraw cementowych i betonu opublikowano w pracach oznaczonych jako **A17**, **A20**, **A22** i **A24** w wykazie dorobku. W publikacji oznaczonej jako **A17** dowiedziono, że modyfikacja cementu portlandzkiego za pomocą TiO₂ oraz N,C-TiO₂, poddanych obróbce termicznej w temperaturze 100, 300 i 600°C, znacząco wpłynęła na stopień usunięcia barwnego zanieczyszczenia z powierzchni badanych płytek cementowych. Przy czym, najwyższą wydajność usunięcia zanieczyszczenia z powierzchni płytek uzyskano w przypadku dodatku 10% mas. fotokatalizatora N,C-TiO₂, co było następstwem zmian fizyko-chemicznych, które zaszły po procesie modyfikacji wyjściowego fotokatalizatora jonami azotu i węgla, prowadzonym w warunkach podwyższonej temperatury. Całkowity stopień usunięcia zanieczyszczenia barwnego z powierzchni płytek cementowych uzyskano po 8 h naświetlania płytki promieniowaniem UV. Podobne badania przeprowadzono z wykorzystaniem sztucznego źródła promieniowania mającego symulować światło słoneczne. Wyniki tych badań przedstawiono w pracy **A20**. W tym przypadku czas rozkładu zanieczyszczenia barwnego, pokrywającego powierzchnię płytek cementowych uległ znacznemu wydłużeniu, a po 100 h naświetlania uzyskano ok. 50% usuniętego barwnika. Było to spowodowane małym natężeniem promieniowania UV zawartego w zastosowanym źródle promieniowania. Dowiedziono jednak, że pomimo wydłużonego czasu rozkładu, tak modyfikowane materiały budowlane mogą znaleźć zastosowanie jako powierzchnie samooczyszczające się do usuwania niepożądanych napisów i rysunków z budynków ścian. Fotokatalityczne materiały budowlane w postaci płytek cementowych lub betonowych mogą również znaleźć zastosowanie w procesach usuwania szkodliwego tlenu azotu(II) z powietrza, co przedstawiono w pracach **A22** i **A24**.

Kolejną grupę modyfikowanych materiałów budowlanych o właściwościach fotokatalitycznych stanowiły materiały gipsowe. Na podstawie przeprowadzonych badań, opublikowanych w pracach oznaczonych w wykazie dorobku jako **A21** i **A33** oraz **A23** i **A32**, stwierdzono, że płytki gipsowe z dodatkiem modyfikowanego ditlenkiem tytanu wykazują podwyższoną aktywność w stosunku do usuwanych z powierzchni płytek zanieczyszczeń barwnych pod wpływem naświetlania płytek promieniowaniem z zakresu UV lub Vis, a także mogą być stosowane w procesach usuwania szkodliwego NO z powietrza. Stwierdzono także, że ilość fotokatalizatora dodawanego do gipsu

budowlanego w znaczący sposób wpływa na właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów (wraz ze wzrostem dodatku fotokatalizatora maleje odporność materiałów na ściskanie).

Właściwości samooczyszczające fotoaktywnych cegieł zostały przedstawione w pracy **A29**. Wyniki otrzymanych badań posłużyły do sformułowania zgłoszenia patentowego **P.411984**. Aktywność fotokatalityczna tej grupy materiałów została określona na podstawie rozkładu zanieczyszczeń tłuszczowych w postaci kwasu oleinowego. Czas rozkładu tego zanieczyszczenia był najdłuższy spośród wszystkich przeprowadzonych testów nad usuwaniem modelowych zanieczyszczeń z powierzchni fotokatalitycznych materiałów budowlanych. Dowiedziono też, że obecność krzemionki jak i glinokrzemianów w glinie, z której wytwarzano cegły, w znacznym stopniu ograniczyła przejście fazy anatazowej TiO_2 w rutil w temperaturze 950°C , w której prowadzono proces wypalania cegieł (w tej temperaturze następuje całkowita i nieodwracalna transformacja fazy anatazowej do rutilowej, która z kolei wykazuje znikomą aktywność fotokatalityczną).

Tematyka prowadzonych przeze mnie badań obejmowała nie tylko badania nad określeniem aktywności fotokatalitycznej nanomateriałów otrzymanych na bazie TiO_2 , ale również wykorzystanie ditlenku tytanu jako sorbentu stałego stosowanego w procesach oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń gazowych, co zostało przedstawione w pracach **A18**, **A19**, **A30** i **A31** oraz stanowi treść patentów (**P.407034**, **P.407083**, **P.411452**) i zgłoszeń patentowych (**P.416835** i **P.420167**). W publikacji oznaczonej w wykazie dorobku jako **A18** oraz patencie **P.407083** wykazano, że ditlenek tytanu modyfikowany termicznie w atmosferze gazowego amoniaku wykazuje podwyższoną pojemność sorpcyjną w stosunku do usuwanego SO_2 ($0,33 \text{ mmol SO}_2/\text{g}$) w porównaniu z materiałem wyjściowym ($0,019 \text{ mmol SO}_2/\text{g}$). Dowiedziono również, że zarówno temperatura obróbki termicznej jak i zawartość azotu w otrzymanym materiale warunkują pojemność adsorpcyjną sorbentów (im wyższa temperatura wygrzewania tym niższa powierzchnia właściwa i objętość porów oraz niższa zawartość azotu w próbce, a co za tym idzie niższa pojemność sorpcyjna). Obecność azotu w strukturze i na powierzchni TiO_2 powoduje zmianę charakteru powierzchni sorbentu na zasadowy, co z kolei sprzyja sorpcji SO_2 o charakterze kwasowym. Właściwość tę wykorzystano także przy prowadzeniu badań nad otrzymywaniem sorbentów na bazie TiO_2 modyfikowanych związkami o charakterze zasadowym (zasadami i aminami) z zastosowaniem do usuwania CO_2 z powietrza (publikacje **A19**, **A30** i **A31**). Zarówno w przypadku modyfikacji wyjściowego TiO_2 za pomocą zasad jak i amin, zauważono zdecydowany wzrost pojemności sorpcyjnej spowodowany przede wszystkim zmianą charakteru powierzchni sorbentu. Dla najlepszej próbki, modyfikowanej w obecności zasad amonowej i potasowej pojemność sorpcyjna wynosiła $0,53 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ (dla materiału wyjściowego jedynie $0,06 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$), a dla próbki modyfikowanej tetraetylenopentaminą aż $1,63 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ ($0,45 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ dla materiału wyjściowego). Próbki te wykazywały wysoką stabilność sorpcyjną, badaną na podstawie cyklicznego procesu sorpcji z wielokrotnym wykorzystaniem tej samej naważki sorbentu. Zdecydowanie najwyższą pojemnością i stabilnością sorpcyjną charakteryzowały się sorbenty otrzymane w postaci kompozytów ditlenku tytanu i nanodrutów tytanianowych modyfikowanych aminami ($3,02 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ dla sorbentu otrzymanego z komercyjnego AEROXIDE® TiO_2 P25 oraz $3,11 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ dla sorbentu otrzymanego z półproduktu wykorzystywanego do produkcji bieli tytanowej w Grupie Azoty Zakładach Chemicznych „Police” S.A.). Za wykorzystaniem półproduktu przemawia przede wszystkim dużo niższy koszt tego

materiału w odniesieniu do AEROXIDE® TiO₂ P25. W każdym z opisywanych przypadków, niezależnie od rodzaju substancji stosowanej w procesie modyfikacji (o charakterze zasadowym), CO₂ jest wiązany chemicznie z grupami obecnymi na powierzchni sorbentu. Rodzaj stosowanego modyfikatora oraz rodzaj użytego materiału wyjściowego mają natomiast wpływ na wielkość pojemności sorpcyjnej.

W trakcie studiów doktoranckich współprowadziłam 1 pracę inżynierską i 3 prace magisterskie. Od semestru zimowego 2016/2017 prowadzę zajęcia dydaktyczne jako nauczyciel akademicki. Byłam promotorem 1 pracy inżynierskiej i 1 pracy magisterskiej oraz promotorem pomocniczym w 4 przewodach doktorskich (wszystkie zakończone obroną). Byłam również recenzentem 1 pracy inżynierskiej i 2 prac magisterskich. W ramach upowszechniania nauki prowadziłam zajęcia pokazowe dla uczniów szkoły ponadgimnazjalnej, dotyczących badania właściwości fizyczno-chemicznych wody. Organizuję także wyjazdowe zajęcia tematyczne dla studentów w celu zapoznania studentów z procesami technologicznymi, budową i zasadami działania urządzeń obsługujących te procesy.

Aktywny udział w realizacji 10 projektów badawczych (z czego w 3 jako główny wykonawca) i powierzane mi zadania, w zdecydowanym stopniu wpłynęły na mój rozwój zawodowy. Brałam bowiem czynny udział w projektowaniu oraz montażu stanowisk badawczych, m.in. do określania właściwości fotokatalitycznych materiałów budowlanych, otrzymywania fotokatalizatorów C/TiO₂ z wykorzystaniem węglowodorów cyklicznych i aromatycznych, a także nanokompozytów TiO₂/grafen. Niezwykle cenię sobie umiejętności, które nabyłam w trakcie przygotowywania dokumentacji przetargowej na zakup aparatury badawczej, przygotowywania wniosków patentowych oraz opracowywania raportów z realizacji projektów. Pozwoliło mi to na podjęcie decyzji o możliwości samodzielnego kierowania projektem badawczym, który otrzymałam w roku 2018 w ramach programu LIDER IX (Narodowe Centrum Badań i Rozwoju).

6. Dorobek naukowy w liczbach – podsumowanie

Mój dorobek naukowy obejmuje łącznie **46** oryginalnych prac twórczych opublikowanych w czasopiśmie z listy Journal Citation Reports (JCR), autorstwo lub współautorstwo **8** monografii naukowych oraz **13** przyznanych patentów krajowych i **11** zgłoszeń patentowych. Od początku swojej kariery naukowej brałam udział w realizacji **10** projektów badawczych, z czego w **3** projektach byłam głównym wykonawcą, a obecnie realizuję projekt w ramach programu LIDER IX, którego jestem kierownikiem. Wyniki prowadzonych przeze mnie badań oraz wyniki badań grup naukowych, z którymi współpracuję, były prezentowane na wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych, zarówno w postaci wystąpień ustnych, jak i plakatów naukowych. Na dzień składania wniosku, sumaryczny impact factor IF_{RO} (zgodny z rokiem opublikowania) wynosi **113,517**, co odpowiada **1 136** punktom MNiSW_{RO}. Publikacje naukowe, których jestem współautorem były cytowane **537** razy (**457** razy bez autocytowań), a mój aktualny indeks h wynosi **13**. Szczegółowe zestawienie dorobku naukowego z rozbiem na dorobek przed i po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych przedstawiłam poniżej.

Zestawienie dorobku naukowego **przed** uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych:

- | | |
|---|-------------|
| a. oryginalne prace twórcze opublikowane w czasopiśmie z listy JCR | 15 |
| b. oryginalne prace twórcze opublikowane w czasopiśmie z poza listy JCR | brak |
| c. monografie lub rozdziały w monografiach | 4 |

d. przyznane patenty krajowe	2
e. zgłoszenia patentowe	0
f. realizacja projektów badawczych, w tym:	5
• główny wykonawca	1
• wykonawca	4
g. czynne uczestnictwo w konferencjach naukowych, w tym:	18
• wystąpienia ustne w języku angielskim	3
• wystąpienia ustne w języku polskim	0
• plakat naukowy	15
h. pozostałe konferencje naukowe (uczestnictwo bierne)	12
i. sumaryczny impact factor IF_{RO} (zgodnie z rokiem opublikowania)	32,149
j. sumaryczny 5-letni impact factor IF_5 (zgodnie z rokiem opublikowania)	45,247
k. sumaryczna liczba punktów $MNISW_{RO}$ (zgodnie z rokiem opublikowania)	311

Zestawienie dorobku naukowego **po** uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych:

a. oryginalne prace twórcze opublikowane w czasopismach z listy JCR	31
b. oryginalne prace twórcze opublikowane w czasopismach z poza listy JCR	brak
c. monografie lub rozdziały w monografiach	4
d. przyznane patenty krajowe	11
e. zgłoszenia patentowe	11
f. realizacja projektów badawczych, w tym:	5
• kierownik	1
• główny wykonawca	2
• wykonawca	2
g. czynne uczestnictwo w konferencjach naukowych, w tym:	38
• wystąpienia ustne w języku angielskim	2
• wystąpienia ustne w języku polskim	5
• plakat naukowy	31
h. pozostałe konferencje naukowe (uczestnictwo bierne)	63
i. sumaryczny impact factor IF_{RO} (zgodnie z rokiem opublikowania)	81,368
j. sumaryczny 5-letni impact factor IF_5 (zgodnie z rokiem opublikowania)	77,948
k. sumaryczna liczba punktów $MNISW_{RO}$ (zgodnie z rokiem opublikowania)	825

Ewelina Kuriali - Nejman

7. Literatura

- [1] R. M. Westervelt, Graphene Nanoelectronics, *Science* 320 (5874) (2008) 324–325.
- [2] <https://kronostio2.com/en/products/photocatalysts/kronosclean-7000>.
- [3] M. Maletić, M. Vukčević, A. Kalijadis, Z. Laušević, M. Laušević, Photocatalytic performance of carbon monolith/TiO₂ composite, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015), 8 stron, Article ID 803492.
- [4] Y.Z. Jin, C. Gao, W.K. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C.Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto, D.R.M. Walton, Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons, *Carbon* 42 (2005) 1944–1953.
- [5] M. Ratova, R. Klaysri, P. Praserttham, P.J. Kelly, Visible light active photocatalytic C-doped titanium dioxide films deposited via reactive pulsed DC magnetron co-sputtering: Properties and photocatalytic activity, *Vacuum* 148 (2018) 214–224.
- [6] G. Williams, B. Seger, P.V. Kamat, TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *Nano* 2 (2008) 1487–1491.
- [7] X. Yu, D. Lin, P. Li, Z. Su, Recent advances in the synthesis and energy applications of TiO₂-graphene nano hybrids, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 172 (2017) 252–269.
- [8] C. Di Valentin, D. Fittipaldi, Hole Scavenging by Organic Adsorbates on the TiO₂ Surface: A DFT Model Study, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1901–1906.
- [9] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294).
- [10] D. Mitoraj, A. Janczyk, M. Strus, H. Kisch, G. Stochel, P.B. Heczko, W. Macyk, Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide, *Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (2007) 642–648.
- [11] S. Halder, K.K. Yadav, R. Sarkar, S. Mukherjee, P. Saha, S. Halder, S. Karmakar, T. Sen, Alteration of Zeta potential and membrane permeability in bacteria: a study with cationic agents, *SpringerPlus* 4 (2015) 672, s.1–14.

Ewelina Kunick-Najman