

dr hab. inż. Małgorzata Małecka prof. INTiBS
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk
Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Gibas „H₂O₂-modified TiO₂: Synthesis, Deposition, Properties, and Applications”

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Gibas zatytułowana „H₂O₂-modified TiO₂: Synthesis, Deposition, Properties, and Applications” została wykonana pod kierunkiem dr hab. Agnieszki Baszczuk profesor PWr oraz dr hab. inż. Marcina Winnickiego profesora PWr na Wydziale Mechanicznym w Katedrze Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej Politechniki Wrocławskiej.

Wybór tematyki pracy

Tematyka pracy doktorskiej dobrze wpisuje się w aktualne trendy badawcze i staje naprzeciw wyzwaniom stawianym środowisku naukowemu. Troska o kondycję środowiska naturalnego, a w szczególności jakości wody, stanowi poważny problem dla ludzkości. Jak wskazują badania, odsetek „czystej” wody w naturze rok-rocznie maleje, więc celowe wydaje się użycie materiałów foto-aktywnych do redukcji stężenia zanieczyszczeń związkami organicznymi (w pracy na przykładzie błękitu metylenowego) oraz biologicznych (w pracy na przykładzie dwóch szczepów bakterii – *Enterococcus faecalis* i *Escherichia coli*).

Tlenek tytanu jako foto-katalizator jest szeroko znany i badany w reakcjach utleniania. Na uznanie zasługuje fakt, że Doktorantka, pośród wielu różnych doniesień literaturowych, odnalazła miejsce na swoje badania i z powodzeniem dodała istotny wkład w interesujący ją nurt badań. Podjęte przez Panią Annę Gibas wysiłki uważam za celowe i cenne i należy je docenić.

Cel i zakres rozprawy

Głównym celem rozprawy było zoptymalizowanie metody wytworzenia powłok TiO_2 modyfikowanego H_2O_2 o potencjale aplikacyjnym do redukcji zanieczyszczeń organicznych oraz zagrożeń bakteryjnych.

Zakres pracy obejmował optymalizację metod syntezy i natryskiwania powłok TiO_2 oraz badanie ich aktywności foto-katalitycznej w procesach usuwania błękitu metylenowego z roztworu wodnego oraz ich własności antybakteryjnych.

Dorobek naukowy Autorki

Na dorobek naukowy mgr inż. Anny Gibas składa się 15 prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych, z czego pięć weszło w skład przedstawionej mi do recenzji rozprawy. Dwa kolejne artykuły, na chwilę oddania pracy do druku, miały status „wysłane”. Doktorantka jest także współautorką jednego zgłoszenia patentowego zatytułowanego „Sposób nanoszenia funkcjonalnych powłok z aerozolu z fazy ciekłej”. Jest to dorobek w mojej opinii imponujący na tak wczesnym etapie kariery naukowej. Doktorantka prezentowała swoje wyniki na 10 konferencjach krajowych i międzynarodowych w formie prezentacji ustnych i plakatowych. Ponadto pani Anna Gibas była wykonawcą przy dwóch grantach finansowanych przez NCBiR oraz NCN oraz brała aktywny udział w organizacji dwóch międzynarodowych konferencji naukowych (AMBRA2024 oraz ITSHC2022) odbywających się we Wrocławiu pod patronatem Politechniki Wrocławskiej.

Strona formalna rozprawy

Praca została napisana w języku angielskim w formie zwięzłego, 45 stronicowego przewodnika oraz monotematycznego zbioru publikacji naukowych (5 publikacji). Wybrane publikacje do cyklu doktorskiego zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie naukowych ($\text{IF}_{\text{av}} = 5,56$). Na podkreślenie zasługuje fakt, że tylko jedna z nich wydana została w wydawnictwie MDPI (w pełni zdaję sobie sprawę, że doktorant nie zawsze ma decydujący głos w wyborze wydawnictwa/czasopisma).

We wstępie do przewodnika Doktorantka umieściła streszczenie rozprawy w języku angielskim i polskim. W mojej opinii zamieszczone streszczenia są nieco zbyt ogólne i oszczędne w słowa i widziałabym je jako bardziej rozbudowany tekst. Następnie Autorka zamieszcza podziękowania oraz spis treści i akronimów stosowanych w dalszej części

przewodnika. Kolejnym punktem rozprawy jest spis publikacji tworzących cykl publikacyjny (5 pozycji oraz 1 zgłoszenie patentowe).

W pierwszym rozdziale przewodnika zatytułowanym WPROWADZENIE (1. INTRODUCTION), Autorka sprawnie przedstawiła zarys literaturowy tematu, którym się zajmowała. W drugim rozdziale zatytułowanym KONCEPCJA BADAWCZA (2. RESEARCH CONCEPT) zawarta została dobrze przemyślana idea badawcza. W tym punkcie Doktorantka wypunktowała i krótko opisała kolejne kroki, jakie podejmowała w trakcie swoich badań. Dla każdego punktu znajdujemy tu także zwięzłe podsumowanie otrzymanych wyników i odsyłacz do odpowiednich prac opublikowanych przez Panią Annę Gibas. W rozdziale trzecim CELE BADAŃ (3. AIMS OF RESEARCH) Doktorantka przedstawia jasno cel jaki przyświecał jej podczas tworzenia niniejszej rozprawy wraz z zwięzłym podsumowaniem w odniesieniu do cyklu publikacji. Rozdział czwarty zawiera ROZWAŻANIA METODOLOGICZNE (4. METHODOLOGICAL CONSIDERATIONS), które stoją u podstaw tej rozprawy. Autorka przedstawia metodę syntezy TiO_2 oraz modyfikowanego $\text{TiO}_2@H_2O_2$ a także technikę natryskiwania otrzymanych suspensji. W rozdziale tym znajdujemy także spis metod badawczych stosowanych do charakterystyki fizykochemicznej, katalitycznej i bakteriologicznej otrzymanych materiałów. Trochę mylące jest zatytułowanie punktu 4.3.10 SURFACE AND CROSS-SECTION IMAGING (obrazowanie powierzchni i przekrojów) a nie SCANNING ELECTRON MICROSCOPY jak w przypadku punktu 4.3.8. TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY. Na uznanie zasługuje fakt, że Doktorantka porusza się sprawnie w tak szerokim wachlarzu technik badawczych. W części piątej mgr inż. Anna Gibas przedstawia KLUCZOWE WNIOSKI (5. KEY FINDINGS) otrzymane podczas badań nad tematem rozprawy wraz z odsyłaczami do odpowiednich prac. W tym miejscu czuję pewien niedosyt – jako czytelnik rozprawy chciałabym zobaczyć ogólne podsumowanie zbioru prac jako całości. Kolejny, krótki punkt przedstawia PERSPEKTYWY (6. OUTLOOK) dalszego rozwoju tematu przedstawionego w niniejszej pracy doktorskiej. Autorka wskazuje, że temat, którym zajmowała się w ramach doktoratu, nie został definitywnie zamknięty i ma potencjał do kontynuacji zawartych w nim zagadnień. Jako czytelnik jestem ciekawa, czy Pani mgr inż. Anna Gibas, w ramach przyszłej kariery naukowej, planuje dalsze prowadzenie badań w tym obszarze czy też chciałaby pozostawić tę tematykę kolejnemu pokoleniu. Następnie Doktorantka zamieszcza SPIS LITERATURY (7. REFERENCES), który zawiera 57 pozycji. W dalszej części znajduje się SPIS TABEL I RYSUNKÓW (8. LIST OF TABLES AND FIGURES) zamieszczonych w rozprawie doktorskiej, który obejmuje 8 tabel oraz 10 rysunków.

W rozdziale dziewiątym przewodnika (9. SCIENTIFIC ACHIEVEMENTS) Doktorantka zamieszcza swoje OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE, na które składają się publikacje naukowe niebędące częścią niniejszej rozprawy, prezentacje konferencyjne, uczestnictwo w pracach związanych z projektami badawczymi oraz przy współorganizowaniu konferencji naukowych. Ponadto Autorka zamieszcza oświadczenia współautorów publikacji oraz swoje własne obszernie oświadczenie o jej wiodącym wkładzie w powstanie publikacji dołączonych do przewodnika. Ostatnią częścią przedstawionej mi do recenzji rozprawy stanowią KOPIE ARTYKUŁÓW (10. REPRINTS) naukowych stanowiących monotematyczny cykl publikacji wraz z dołączonymi do nich materiałami dodatkowymi.

Na podstawie dostarczonych mi dokumentów mogę stwierdzić z pełnym przekonaniem, że praca doktorska mgr inż. Anny Gibas zawiera wszystkie niezbędne elementy (zgodnie z wymaganiami obowiązującej ustawy) i jest zredagowana poprawnie z dbałością o szczegóły.

Strona merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa Pani Anny Gibas składa się z cyklu powiązanych tematycznie publikacji naukowych opublikowanych w liczących się czasopismach (opublikowanych w latach 2022-2024) oraz angielskojęzycznego przewodnika wraz z wymaganymi załącznikami. W mojej opinii, Doktorantka w znaczącym stopniu przyczyniła się do powstania cyklu publikacji, brała udział w planowaniu badań (formułowanie hipotez i ram badawczych), przeprowadziła część badań eksperymentalnych, opracowała i zanalizowała wyniki badań, przygotowywała szkice i wersje końcowe (edycja manuskryptów zgodnie z sugestiami współautorów i recenzentów) publikacji do druku. Praca Doktorska ma charakter eksperymentalny. Mgr inż. Anna Gibas samodzielnie wykonała syntezy proszków/zawiesin TiO_2 oraz $\text{TiO}_2@H_2O_2$ a także przygotowała podłoża oraz dobrała kluczowe parametry procesu natryskiwania. Wykonała także część badań t.j. XRD, Raman, IR, SEM, UV-Vis itd. a także uzyskała finansowanie na wykonanie badań EPR i XPS. Autorka, w cyklu publikacji, przedstawiła materiał, którego wspólnym elementem były badania na temat modyfikowanego za pomocą H_2O_2 tlenku tytanu.

We WPROWADZENIU do przewodnika, Autorka krótko przedstawia problemy dotyczące środowiska naturalnego, które były przyczyną podjęcia badań nad tlenkiem tytanu. Następnie, przedstawia charakterystykę tlenku tytanu jako fotokatalizatora aktywowanego światłem UV oraz jego modyfikację nadtlenkiem wodoru ($\text{TiO}_2@H_2O_2$), która nie wymaga aktywacji światłem. W dalszej części wstępu literaturowego Doktorantka skupia się na

problemach związanych z syntezą i osadzaniem TiO_2 (i $\text{TiO}_2@H_2O_2$) na przygotowanym wcześniej podłożu. W części tej, Pani Anna Gibas uzasadnia wybór metody syntezy (sol-gel) oraz metody natryskiwania warstw katalizatora, których użyła w swoich pracach eksperymentalnych.

W pracach [A-D] Pani Anna Gibas prowadzi szeroko zakrojone badania nad metodą natryskiwania powłok TiO_2 na podłożu Al. W pracach prowadzonych przez doktorantkę badano wpływ temperatury gazu nośnego podczas natrysku a także kroku skanowania, odległości podłoża od dyszy czy prędkości przesuwu dyszy na grubość i strukturę otrzymanej warstwy. Badania przeprowadzono dla różnych rodzajów „wsadowego” TiO_2 (proszek, zawiesina, zawiesina aerozolowa). Celem prowadzonych badań była ocena wpływu nieciągłego podawania aerosolu (zewnętrzne i wewnętrzne) zawierającego zawiesinę TiO_2 modyfikowanego H_2O_2 i niemodyfikowanego na mikrostrukturę i skład chemiczny powłok osadzanych metodą LPCS. Zauważono, że warstwy modyfikowanego TiO_2 natryskiwane za pomocą gazu o temperaturze 600°C są kilkanaście razy grubsze niż te wytworzone przy użyciu gazu nośnego o temperaturze 200°C . Temperatura gazu nośnego ma kluczowy wpływ na takie parametry jak energia przerwy energetycznej (BGE) i powierzchnia właściwa (SA). W kolejnym kroku Doktorantka zdecydowała się na pominięcie długotrwałego i kosztownego procesu suszenia proszku, co ułatwia i przyspiesza produkcję warstw. Bezpośrednie zastosowanie zsyntezowanej zawiesiny zmniejszyło zużycie odczynników (nie stosowano żadnych dodatkowych rozpuszczalników oprócz odczynników niezbędnych do syntezy) oraz zminimalizowało całkowity czas produkcji powłok (brak procesu suszenia). Zawiesiny modyfikowanego i czystego tlenku tytanu zostały szczegółowo scharakteryzowane, aby ocenić, w jaki sposób wielkość i struktura cząstek wpływają na ich stabilność sedymentacyjną i przydatność do osadzania. Zauważono silną zależność morfologii osadzonych warstw tlenku tytanu od metody podawania aerosolu (wewnętrzna i zewnętrzna), ilości przejść (jeden lub trzy) oraz wcześniejszej modyfikacji nadtlaniem wodoru. Okazało się, że warstwy TiO_2 niemodyfikowane wykazują porowatą strukturę i są kilkukrotnie cieńsze niż te zbudowane z cząstek $\text{TiO}_2@H_2O_2$. Autorka wiąże tę różnicę z rozkładem wielkości cząstek tlenku tytanu. Pokazuje, że modyfikacja nadtlaniem wodoru TiO_2 (próbka W0), o monomodalnym rozkładzie wielkości cząstek może skutkować zróżnicowaniem wielkości w zawieszynie $\text{TiO}_2@H_2O_2$ (próbka Y00), gdzie cząstki wykazują rozkład bimodalny. Ponadto, zewnętrzna metoda podawania aerosolu pozwoliła na uzyskanie większej jednorodności powierzchni powłoki niż w przypadku wewnętrznej, gdzie obserwowano większe stężenie luźno związanych

cząstek TiO_2 . Owocem badań nad powstawaniem powłok tlenku tytanu było zaproponowanie mechanizmu niskociśnieniowego natryskiwania powłok TiO_2 (i $\text{TiO}_2@H_2O_2$). Idea wiążąca parametry natryskiwania warstwy oraz jej strukturę i morfologię dotyczy głównie etapu nanoszenia w którym następuje częściowe odparowywanie cieczy z zawiesiny zależnego głównie od temperatury roboczej gazu nośnego a także od pozostałych badanych parametrów procesu. Niezwykle ważną rolę w badaniach nad jakościową oceną otrzymywanych warstw TiO_2 oraz $\text{TiO}_2@H_2O_2$ prowadzonych przez mgr inż. Annę Gibas odegrała skaningowa mikroskopia elektronowa. Uważam, że jakość uzyskanych wyników SEM jest odpowiednia a wyciągnięte z nich wnioski prawidłowe.

W pracach [A], [C] i [E] przedstawiono badania katalityczne na przykładzie usuwania z wody barwnika błękitu metylenowego oraz przeciwbakteryjne dla dwóch różnych szczepów bakterii. Stwierdzono, że aktywność fotokatalityczna warstw modyfikowanego TiO_2 silnie zależy od grubości wytworzonej warstwy. Cieńsze warstwy (2-3 μm) natryskiwane za pomocą gazu o temperaturze 200°C są bardzo słabo aktywne w procesie usuwania błękitu metylenowego, natomiast zastosowanie powłok o grubości 25-50 μm (natryskiwane za pomocą gazu o temperaturze 600°C) prowadzi do obniżenia stężenia barwnika w roztworze o ok 17%. Różnice w aktywności fotokatalitycznej powłok cieńszych i grubszych Autorka przypisuje obecności grup hydroksylowych na powierzchni TiO_2 (poprzez pomoc w tworzeniu rodników) z jednoczesną obecnością luk tlenowych w strukturze tlenku w próbkach natrykiwanych za pomocą gazu o temperaturze 600°C. Jak zauważono, grupy nadtlenkowe (perokso i superokso) są aktywne ale niestabilne termicznie. Badania przeprowadzone dla nanoproszku TiO_2 modyfikowanego H_2O_2 wykazały, że jest on aktywny w procesie katalitycznego rozkładu błękitu metylenowego. Aktywność antybakteryjną w obecności światła widzialnego oraz w ciemności dla badanego materiału obserwowano również w testach przeciwko dwóm szczepom bakterii - *Escherichia coli* i *Enterococcus faecalis*. Właściwości bakteriobójcze w połączeniu z aktywnością w różnych warunkach sprawiają, że modyfikowany tlenek tytanu jest obiecującym materiałem do uzyskiwania samoczyszczących i antybakteryjnych powierzchni. W tym miejscu nasunęły mi się pewne pytania. W publikacji [E], na rysunku 2d widać chyba nie SAED (selected area electron diffraction – dyfraktogram elektronowy z wybranego obszaru), jak to zostało podpisane, ale FFT (lub DDP)? Czy badania katalityczne dotyczące rozkładu błękitu metylenowego były prowadzone dla dłuższych czasów pracy (dłuższych niż 8 godzin) i jak wyglądałaby ewentualna regeneracja takiego katalizatora (biorąc pod uwagę jego wrażliwość na podwyższone temperatury)?

Do najistotniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- Optymalizację metody nanoszenia warstw TiO_2 i $\text{TiO}_2@H_2O_2$.
- Zaproponowanie mechanizmu niskociśnieniowego natryskiwania $\text{TiO}_2@H_2O_2$ z zawiesiny.
- Eksperymentalne ustalenie roli wprowadzonych na powierzchni TiO_2 grup perokso i superokso w procesach (foto)katalitycznego utleniania błękitu metylenowego i bakteriobójczych

Ogólnie praca zawiera bardzo dobry, silnie udokumentowany publikacjami w liczących się czasopismach, materiał cechujący się wysokim poziomem naukowym. Uważam, że niniejsza rozprawa prezentuje szeroką wiedzę Doktorantki dotyczącą zagadnień związanych z tlenkiem tytanu a także dowodzi jej umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych. W moim odczuciu Pani mgr inż. Anna Gibas jest zdolną eksperymentatorką i dobrze rokującą na przyszłość badaczką.

Ocena końcowa

Podsumowując, stwierdzam iż przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Anny Gibas spełnia warunki określone w art. 187. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 poz. 742 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie pani mgr inż. Anny Gibas do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Ponadto, ze względu na bardzo wysoki poziom naukowy rozprawy (udokumentowany serią prac opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach), wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Anny Gibas.



