



prof. dr hab. Wojciech Macyk

Grupa Fotokatalizy

Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej

Prodziekan ds. badań i współpracy

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

✉ macyk@chemia.uj.edu.pl

☎ (+48)126632222

🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Kraków, 19.4.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Miłosza Homy pt. „Badanie rozkładu benzo[a]pirenu na powierzchni farb fotokatalitycznych”

Wykorzystanie dwutlenku tytanu (czy też stosując współczesną nomenklaturę – ditlenku tytanu) w produkcji farb i lakierów dawno wykroczyło poza wykorzystanie tego materiału tylko jako białego pigmentu charakteryzującego się dobrą trwałością i bardzo dobrym kryciem. Biały kolor TiO_2 , czyli bieli tytanowej, wynika z dwóch jego właściwości: TiO_2 charakteryzuje się wysokim współczynnikiem odbicia światła widzialnego i brakiem jego absorpcji. Materiał ten zmienia się jednak jak dr. Jekyll w pana Hyde'a, gdy światło widzialne zmienimy na niewidzialny ultrafiolet – obojętny, biały pigment staje się skutecznym katalizatorem reakcji utleniania i redukcji, które skutkują wytworzeniem reaktywnych rodników odpowiedzialnych za degradację większości substancji organicznych i inaktywację żywych komórek. Właśnie te właściwości dwutlenku tytanu powodują, że powłoki malarskie mogą pełnić dziś zupełnie nowe funkcje, wśród których prym wiodą właściwości samoczyszczące, fotoindukowana hydrofilowość, czy fotoindukowana deodoryzacja i oczyszczanie powietrza. Wielu liczących się producentów farb wprowadza do swojej oferty produkty opisane przymiotnikiem „fotokatalityczny”, który ma przyciągnąć nowych klientów oferując zawsze czyste powierzchnie i zdrowsze powietrze. Pan mgr inż. Piotr Homa w swojej rozprawie doktorskiej opisuje wyniki testów skuteczności fotoutleniania benzo[a]pirenu przez różne powłoki malarskie wytworzone z wykorzystaniem kilku różnych farb „zwykłych” i fotokatalitycznych produkowanych przez firmę Pigment z Pyrzyc. Wybór benzo[a]pirenu (BaP) jako zanieczyszczenia modelowego jest dobrze uzasadniony, zwłaszcza w kontekście alarmów smogowych, z którymi ostatnio wiele polskich miast musiało się zmierzyć.

Praca doktorska 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 (w przedstawionym przez doktoranta spisie osiągnięć nie znalazłem jednak prac, których współautorem była Pani dr Kusiak-Nejman). Zagadnienia poruszane w rozprawie znajdują

odzwierciedlenie w czterech recenzowanych publikacjach z lat 2014-2017. W dwóch pracach Pan Piotr Homa jest pierwszym autorem (*Journal of Advanced Oxidation Technologies* i *Polish Journal of Chemical Technology*). Pozostałe dwie prace oryginalne (w *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* i *Atmospheric Environment*) są pracami 4-autorskimi, w których pozostali trzej autorzy są samodzielnymi pracownikami naukowymi, co pozwala przypuszczać, że wkład pracy Pana Homy w powstanie tych artykułów był znaczący.

Pan mgr inż. Piotr Homa podzielił swoją rozprawę doktorską na kilka typowych części, obejmujących wprowadzenie do tematyki badań, cel pracy, opis metod doświadczalnych, opis wyników przeprowadzonych badań, wnioski i liczne spisy (treści, literatury, rysunków, tabel, osiągnięć). Pod względem edytorskim praca została przygotowana dość starannie.

Wprowadzenie koncentruje się wokół kilku najważniejszych zagadnień związanych z aktywnością powłok fotokatalitycznych, w tym efektem fotoindukowanej (super)hydrofilowości, fotodegradacji tlenków azotu i związków organicznych. Autor przedstawił również krytyczny przegląd procedur ISO stosowanych w ocenie aktywności powłok, który jest mocną częścią rozdziału 3. We wstępie brakuje nieco bardziej wnikliwego opisu „konstrukcji” farby fotokatalitycznej, opisu natury chemicznej i roli jej poszczególnych składników.

Zdefiniowanym przez Doktoranta celem pracy była „ocena zastosowania farb fotokatalitycznych do rozkładu zanieczyszczeń organicznych występujących w powietrzu”. Chodzi oczywiście nie tyle o ocenę zastosowania, co ocenę skuteczności rozkładu benzo[a]pirenu. Moim zdaniem szkoda, że obiektem zainteresowania były tylko farby jednego producenta. Porównanie skuteczności produktów oferowanych przez różnych producentów dałoby bardziej „globalny” obraz możliwości farb fotokatalitycznych znajdujących się na rynku. Przedstawiając cele Autor zbyt mały nacisk kładzie na uzasadnienie nowatorskiego charakteru pracy. Moim zdaniem brakuje tu również jasno sformułowanej hipotezy badawczej, która dobrze motywowałaby sens podejmowanych badań i właśnie definiowałaby nowość naukową, do której Autor zmierza.

W kolejnym rozdziale Doktorant przedstawia swój warsztat naukowy. Opisuje metody nanoszenia testowanych powłok malarskich, narzędzia służące do analizy fizykochemicznej i strukturalnej (SEM, XRD, UV-vis, AFM), a także aktywności fotokatalitycznej (fotoreaktory, źródła światła, badania postępu degradacji BaP, pomiar kąta zwilżania i zastosowanie barwników w ocenie aktywności fotokatalitycznej). Wreszcie w około 30-stronicowym rozdziale 6 Autor opisuje i interpretuje wyniki wykonanych testów. Za najważniejsze z nich uważam porównanie aktywności fotokatalitycznej czterech powłok malarskich wykonanych przy użyciu „farb fotokatalitycznych”. Autor udowodnił, że aktywność fotokatalityczna tzw. farb nieorganicznych (silikatowych) jest niewielka w porównaniu z aktywnością farb zawierających znaczne ilości składników organicznych (farby akrylowa i lateksowa). Jest to wniosek dość zaskakujący biorąc pod uwagę fakt, iż organiczne składniki farby mogą być utleniane przez generowane rodniki hydroksylowe

pełniąc tym samym rolę ich „zmiataczy”. Autor wyznaczył grubości powłok malarskich, które mogą odgrywać istotną rolę w fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń (dalsze zwiększanie grubości nie przyczynia się do wzmocnienia efektu fotokatalitycznego). Wykazał, że zarówno temperatura jak i wilgotność powietrza są czynnikami odgrywającymi istotną rolę w procesach fotokatalitycznego utleniania BaP, choć rola tych czynników jest moim zdaniem ciągle dyskusyjna. Interesującym jest również wniosek o możliwości zwiększenia aktywności fotokatalitycznej powłoki poprzez przemycie jej wodą. Zabieg ten skutkuje wypłukaniem rozpuszczalnych soli potasu, które mogą blokować fotokatalizator.

Podjęte zostały również próby oznaczenia produktów utleniania BaP, jak również oceny stabilności testowanych powłok malarskich, jednak w pierwszym przypadku próby te zakończyły się fiaskiem (prawdopodobnie ze względu na zbyt niskie stężenia powstających produktów pośrednich), zaś przeprowadzone szcążkowe testy stabilności nie pozwoliły jednoznacznie potwierdzić fotoutleniania organicznych składników powłoki i postulowanego zwiększenia aktywności fotokatalitycznej po częściowym usunięciu składników organicznych.

Niestety, Autor nie uniknął dość licznych błędów i nieścisłości, na które muszę zwrócić uwagę. Oto ważniejsze z nich:

1. Na Rysunku 2 przedstawiony został mechanizm fotoindukowanej hydrofilowości TiO_2 . Jeśli adsorpcja wody powoduje utlenienie Ti^{3+} do Ti^{4+} , to co ulega redukcji? Ładunki na tym rysunku powinny zostać starannie uzgodnione nawet, jeśli nie zrobili tego autorzy cytowanej publikacji [11].
2. Czym jest „różnica szerokości pasma przewodzenia TiO_2 oraz poziomu Fermiego metalu szlachetnego” (strona 15)? Zaznaczony na Rysunku 3 metal (Me) nie może posiadać pasma wzbronionego (w dodatku o znacznej szerokości) między pasmem przewodnictwa i pasmem walencyjnym, gdyż wtedy nie będzie metalem, tylko półprzewodnikiem. Zatem Rysunek 3 nie jest poprawny.
3. Na czym polega „trwałe wiązanie tlenków azotu w formie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ”? Skoro azotan wapnia jest solą dobrze rozpuszczalną w wodzie, powstałe jony azotanowe(V) nie pozostaną w obecności wody trwale związane z jonami wapnia.
4. Strona 22: rodnik HCO^\bullet nie jest trwałym produktem utleniania formaldehydu. Jaki jest dalszy los tego nietrwałego produktu?
5. Przedstawione na stronie 43 wyrażenie $(F(R)E)^{1/2}$ nie jest funkcją Kubelki-Munka, tylko przekształceniem Tauca umożliwiającym wyznaczenie szerokości przerwy wzbronionej. Szkoda, że, nie przedstawiono graficznie tej transformacji przynajmniej dla wybranych materiałów.
6. Na większości wykresów i w tabelach nie podano błędów pomiarowych.
7. Stwierdzenia: „W wyniku utworzenia cienkiej warstwy wody na powierzchni farby następuje ograniczenie ilości promieniowania docierającego do powierzchni fotokatalizatora”, „Woda nagromadzona na powierzchni farby w wyniku podwyższonej wilgotności [...] działa jak zmiatacz elektronów, wyłapując wolne

rodniki generowane na powierzchni fotoaktywnego TiO_2 ” (strona 70) są niepoprawne.

Do mniej istotnych błędów, których jednak również Autor powinien się wystrzegać, należą błędne pojęcia (np. „pasma przewodzenia”, „pozytywnie naładowane dziury”, „wiązaną hydroksylową”, „struktura o charakterze mezoporowym”, „cząsteczki metalu szlachetnego”), nieścisłości (np. „desorpcja grup hydroksylowych w postaci H_2O_2 ”, „dynamiczne rozproszenie kropli wody”, „fotogenerowane nośniki energii”, „stężenie [...] wynosi od 52 do 95 ng”), żargon (np. „organika”) i niefortunne sformułowania (np. „nie udało się wystosować jednolitego zdania”, „schematyczny obraz mechanizmu”, „usprawnienie aktywności”, „atomy tlenu w cząsteczkach TiO_2 były częściowo podstawione przez atomy węgla”, „efekt synergii pomiędzy atomami węgla, azotu i fosforu”). W języku polskim słowo „film” nie ma tylu znaczeń co w języku angielskim. Zamiast o „filmach fotokatalitycznych” należy pisać o powłokach lub warstwach fotokatalitycznych, chociaż o fotokatalizie można nakręcić film.

Kończąc ocenę rozprawy chciałbym zwrócić się do Doktoranta o ustosunkowanie się do następujących pytań i wątpliwości, które – oprócz już wymienionych – nasunęły mi się w trakcie lektury pracy. Oto one:

1. Na czym polega działanie antykorozyjne powłoki TiO_2 na stali nierdzewnej, czyli nie ulegającej korozji?
2. Rysunek 10 przedstawia zaskakujący kształt widma emisji lampy ksenonowej, której światło filtrowane jest przez filtry kwarcowy, szklany i UV. Zaprezentowane widma nie przypominają widma lampy ksenonowej. Dlaczego intensywność emisji jest najniższa w zakresie światła widzialnego i gwałtownie rośnie przy ok. 850 nm?
3. Widmo emisyjne lampy fluorescencyjnej (Rys. 12) oraz widma absorpcyjne BaP (Rys. 13) wskazują, że bezpośrednia fotoliza BaP jest praktycznie niemożliwa, gdyż w zakresie absorpcji BaP lampa fluorescencyjna emituje znikomy strumień światła. Zatem hipoteza o fotolizie BaP w tych warunkach jest mało prawdopodobna i wymagałaby weryfikacji eksperymentalnej.
4. Należy zwrócić uwagę na fakt, że strumień światła UV emitowanego przez lampę fluorescencyjną jest aż 250-krotnie słabszy od strumienia UV emitowanego przez lampę UV (odpowiednio 0,2 i 50 mW/m^2). Mierzonych różnic szybkości degradacji BaP w żaden sposób nie da się wytłumaczyć różnicą natężenia światła UV. Czy rzeczywiście przedstawiany na wykresach „rozkład BaP” jest zatem miarą jego degradacji, czy też sumą degradacji i adsorpcji? Warto zwrócić uwagę również na kinetykę tych zmian. Często „rozkład BaP” osiąga po pewnym czasie stałą wartość, co może sugerować, że układ osiągnął stan równowagi typowy dla procesu adsorpcji (np. Rys. 33, 35).
5. Dlaczego na widmie BaP w acetonie nie widać przejść π - π^* (250-300 nm), tylko szumy? Dlaczego absorbancja przyjmuje wartości ujemne?

6. Wydaje się, że prażenie próbek w temperaturze 550°C może zafałszować skład fazowy. Sądząc po analizie pomiarów XRD i zmianie wielkości krystalitów tak się właśnie dzieje (rosną kryształy rutylu, przybywa anataz). Dlaczego wybrano takie warunki przygotowania próbek? Z przedstawionych dyfraktogramów nie wynika, aby stosunek anatazu do rutylu w próbkach był stały i wynosił 1:2.
7. Dlaczego skład pierwiastkowy (Tabela 1) sumuje się zawsze do 100%, skoro w tabeli nie uwzględniono wszystkich pierwiastków (np. wodoru)?
8. Proszę rozwinąć myśl (strona 25): „wzrost temperatury otoczenia może prowadzić do [...] zwiększonej akumulacji produktów ubocznych rozkładu.”
9. Z Rys. 27 (pomiary AFM) wynika, że większą nierównością powierzchni charakteryzują się powłoki IN i LX niż FA i DR, odwrotnie niż w opisie. Skąd bierze się ta rozbieżność?
10. Dlaczego na chromatogramach (Rys. 37, 38) nie widać pików BaP?
11. Dlaczego analiza konwersji resazuryny w resorufinę opiera się na analizie zmian składowych RGB, a nie na analizie zmian widmowych UV-vis?
12. Testy stabilności (trwałości powłok) powinny być prowadzone dłużej niż kilka godzin, jak to miało miejsce w przypadku powłoki FA. Przedstawioną hipotezę o odsłanianiu fotokatalitycznie aktywnego materiału w trakcie naświetlania nowych powłok malarskich można łatwo zweryfikować wykonując testy fotokatalityczne dla powłoki świeżej i naświetlanej przez kilkadziesiąt godzin. Czy takie pomiary zostały wykonane?

Przedstawione wątpliwości mają w większości charakter polemiczny i mam nadzieję sprowokują do dyskusji w trakcie publicznej obrony. Zwracając uwagę na istotne, wymienione wcześniej osiągnięcia uważam, że rozprawa, mimo pewnych niedociągnięć stanowi dobry materiał do przeprowadzenia publicznej obrony. Uważam, że praca doktorska 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 i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Piotra Miłosza Homy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

