

Uniwersytet Jagielloński



Wydział Chemii

**Fotokatalityczne powłoki półprzewodnikowe
do zastosowań w medycynie i przemyśle spożywczym**

Autoreferat

Rafał Sadowski

Promotorzy: dr hab. Wojciech Macyk, prof. UJ
prof. dr hab. med. Piotr B. Heczko

Kraków 2015

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach projektu
pn. Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „Nauki molekularne dla medycyny”
współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu
Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki 2007-2013



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Praca częściowo finansowana
ze środków Narodowego Centrum Nauki
przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/01497

Autor pracy był stypendystą w ramach projektu
„Doctus – Małopolski fundusz stypendialny dla doktorantów” współfinansowanego ze
środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

I. Wprowadzenie

Tworzywa sztuczne stały się podstawowym materiałem stosowanym w niemal każdej dziedzinie życia, wypierając z niego swoje odpowiedniki wykonane ze szkła, metalu lub drewna. Powodem tego jest ich niska cena, trwałość, lekkość oraz możliwość ich łączenia z innymi materiałami. W Europie w 2012 r. zużycie tworzyw sztucznych szacowano na 46 mln ton. Największym obszarem zastosowań polimerów w Europie jest **rynek opakowań** (39,4%) oraz budownictwo (20,3%). Na dalszych pozycjach znajdują się motoryzacja (8,2%), przemysł elektryczny i elektroniczny (5,5%), rolnictwo (4,2%) oraz inne, w tym artykuły gospodarstwa domowego, meble, sport, **zdrowie** i bezpieczeństwo (22,4%) [1]. W celu stworzenia rozwiązań dostosowanych do rosnących potrzeb rynku, powierzchnia (warstwa wierzchnia) tworzyw sztucznych często poddawana jest modyfikacji. W literaturze opisanych jest wiele metod modyfikacji warstwy wierzchniej, jedną z nich jest funkcjonalizacja powierzchni za pomocą niskotemperaturowej plazmy [30]. W wyniku jej działania na powierzchni polimeru generowane są grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań fizycznych i chemicznych, co stanowi punkt wyjścia do tworzenia nowych innowacyjnych materiałów. Przykładem może być synteza powłok fotokatalitycznych z TiO_2 na tworzywach sztucznych o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i przemyśle spożywczym [2-4].

II. Cel i plan pracy

Problemy marnotrawstwa żywności oraz zakażeń szpitalnych w znacznym stopniu przyczyniają się do wzrostu śmiertelności wśród ludzi na świecie. Odpowiedzią na te problemy może być wykorzystanie materiałów fotokatalitycznych, np. tlenku tytanu(IV), do fotokatalitycznego utleniania etylenu powstającego w trakcie przechowywania owoców i warzyw, a także w procesach fotoinaktywacji bakterii. Obecny stan techniki ujawnia zastosowania TiO_2 do degradacji etylenu i inaktywacji mikroorganizmów, jednak opisywane fotokatalizatory występują w postaci cienkich powłok aktywowanych światłem ultrafioletowym [5-6] lub proszków/roztworów koloidalnych aktywowanych światłem UV lub widzialnym [7]. Najczęściej powłoki nanoszone są na podłoża mineralne (metale, szkło, ceramika itp.). W przypadku powłok na elastycznych polimerach stosuje się kosztowne, trudne do przeskalowania techniki nanoszenia, np. osadzanie z fazy ciekłej (ang. *liquid phase deposition*, LPD) [8], osadzanie warstw atomowych (ang. *atomic layer deposition*, ALD) [9-11] oraz osadzanie warstw metodą rozpylania magnetronowego (ang. *dc, rf magnetron sputtering*) [2, 12-14]. Trwała immobilizacja tlenku tytanu(IV) na powierzchni tworzyw polimerowych otworzyłaby nowe możliwości zastosowania takich powłok np. w aktywnych opakowaniach przedłużających świeżość owoców i warzyw, ale także do mikrobiologicznego zabezpieczenia (a nawet indukowanej światłem samosterylizacji) różnego rodzaju materiałów medycznych wytworzonych z tworzyw sztucznych. **Dlatego celem pracy było opracowanie efektywnej i taniej metody wytwarzania powłok na bazie nanokrystalicznego dwutlenku tytanu, trwale związanych z powierzchnią tworzyw sztucznych fotokatalitycznych, wykazujących aktywność fotokatalityczną w warunkach naświetlania światłem widzialnym. Celem pracy było również określenie sposobu wiązania nanokrystalicznego TiO_2 z powierzchnią**

tworzyw, wyjaśnienie szczegółów mechanizmu aktywacji powłok światłem widzialnym, a także zbadanie właściwości antybakteryjnych uzyskanych powłok.

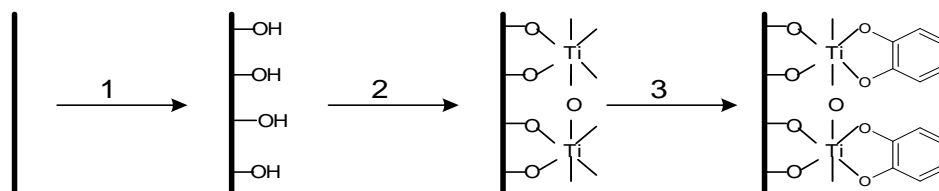
Do badań został wybrany dwutlenek tytanu ze względu na łatwość modyfikacji jego powierzchni związkami organicznymi, szczególnie ligandami O-donorowymi, tworzącymi stabilne połączenia o charakterze kompleksów *charge transfer*. Taki sposób modyfikacji pozwala otrzymać materiały wykazujące aktywność w warunkach naświetlania światłem widzialnym. Wiadomo również, że aktywacja powierzchni tworzyw polimerowych przy pomocy plazmy tlenowej zmienia ich właściwości fizyczne i chemiczne. Po procesie aktywacji i w kontakcie z tlenem z powietrza na powierzchni tworzyw polimerowych generowane są liczne tlenowe grupy funkcyjne, np. hydroksylowa –OH, karboksylowa –COOH, karbonylowa –C=O. Niewiele natomiast wiadomo o sposobie wiązania się tlenku tytanu(IV) z powierzchnią tworzywa polimerowego po aktywacji plazmą niskotemperaturową oraz o trwałości i aktywności wytworzonych na takiej powierzchni powłok.

Zakres pracy obejmował następujące etapy:

1. Charakterystykę fizykochemiczną powierzchni tworzywa przed i po aktywacji niskociśnieniową plazmą tlenową.
2. Opracowanie taniej i skutecznej metody wytwarzania fotoaktywnych w świetle widzialnym powłok TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo związkami organicznymi.
3. Charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych powłok, w tym przeprowadzenie pomiarów fotoelektrochemicznych i testów fotokatalitycznych.
4. Określenie sposobu wiązania nanocząstek dwutlenku tytanu z aktywowaną powierzchnią polipropylenu.
5. Zbadanie wydajności fotodynamicznej inaktywacji przykładowych gatunków bakterii Gram-ujemnych (G-) *Escherichia coli* i Gram-dodatnich (G+) *Staphylococcus aureus* zmodyfikowaną metodą ISO 27477: 2009 w warunkach naświetlania światłem widzialnym.

III. Streszczenie wyników

Wszystkie powłoki stanowiące przedmiot badań zostały wytworzone na powierzchni komercyjnie dostępnego polipropylenu (PP) w postaci transparentnego filmu. Otrzymane wyniki przedstawiono w trzech częściach odpowiadających poszczególnym etapom syntezy zmodyfikowanych powłok TiO_2 na powierzchni tworzywa polimerowego (Rysunek 1).



Rysunek 1. 1 – aktywacja powierzchni tworzywa polimerowego, 2 – immobilizacja fotokatalizatora, 3 – modyfikacja wytworzonej powłoki.

Pierwszy etap obejmował charakterystykę powierzchni PP przed i po aktywacji plazmą tlenową. W celu określenia zmian fizykochemicznych zachodzących w warstwie wierzchniej

polipropylenu w wyniku działania plazmy tlenowej zbadano zwilżalność powierzchni. Kąt zwilżania badanych materiałów wyznaczono metodą siedzącej kropli na podstawie analizy kształtu kropli. Konsekwencją modyfikacji powierzchni PP jest zmiana kąta zwilżania z 79° do 20° (dla wody) już po 30 s aktywacji. Wydłużenie czasu aktywacji do 60 s spowodowało spadek wartości kąta zwilżania wodą do ~5° i utrzymanie go na tym poziomie w kolejnych zadanych przedziałach czasu.

Zaobserwowane różnice w wartościach kąta zwilżania dla modelowych cieczy pomiarowych znajdują odzwierciedlenie w zmianach w swobodnej energii powierzchniowej (SFE) polipropylenu.

Analiza wyników kąta zwilżania aktywowanej powierzchni PP sugeruje m.in. jej silne utlenienie związane z powstawaniem tlenowych grup funkcyjnych. W celu określenia składu pierwiastkowego niemodyfikowanej i modyfikowanej powierzchni PP przeprowadzono analizę XPS, która wykazała 3,06% tlenu, 95,19% węgla oraz 1,75% azotu. Po 30 s aktywacji plazmą tlenową skład warstwy przypowierzchniowej tworzywa polimerowego zmienił się na 19,59% tlenu oraz 80,41% węgla. W kolejnych przedziałach czasu nie zaobserwowano znaczącego wzrostu zawartości tlenu. Dodatkowo widma XPS rdzenia poziomu rdzenia orbitalu C 1s oraz O 1s PP modyfikowanego plazmą tlenową sugerują powstanie na powierzchni nowych, tlenowych grup funkcyjnych np. C–OH lub/i C–O–C, C=O oraz COOH / COOC.

W celu potwierdzenia prawdopodobieństwa powstania tych grup funkcyjnych na powierzchni tworzywa polimerowego przeprowadzono analizę IR-ATR. Widmo PP modyfikowanego plazmą tlenową wzbogaca się o dodatkowe sygnały w dwóch zakresach: 3500-3100 cm⁻¹ oraz 1800-1500 cm⁻¹ w porównaniu z widmem materiału niemodyfikowanego. Nowo powstałe pasma przypisano m.in. tworzeniu się tlenowych grup funkcyjnych np. C–OH lub/i C–O–C, C=O oraz COOH / COOC.

Zmiany w topografii powierzchni PP przed i po aktywacji plazmą tlenową scharakteryzowano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Powierzchnia niemodyfikowanego PP jest gładka i brak na niej widocznych zmian. Po 30 s ekspozycji na działanie plazmy tlenowej pojawiają się liczne grudki, których liczba rośnie w czasie. Obserwowana ziarnistość związana jest z procesem trawienia i wynika z semikrystaliczności PP. Analiza AFM pozwoliła na dokładniejsze zbadanie powierzchni PP przed i po procesie aktywacji plazmą tlenową. Niemodyfikowany PP charakteryzuje się strukturą sferolitową z dobrze widocznymi lamelami i falistą topografią. W wyniku działania plazmy tlenowej (30 s) na powierzchni pojawiły się liczne sferyczne grudki, dodatkowo zanikła charakterystyczna struktura sferolitu. Wydłużenie czasu aktywacji (300 s) skutkuje wzrostem liczby sferycznych grudek przy braku znaczących zmian w falistości powierzchni.

Drugi etap badań ukierunkowany był na syntezę oraz charakterystykę wytworzonych warstw fotokatalizatora na powierzchni PP aktywowanego plazmą tlenową. Syntezę powłok nanokrystalicznego TiO₂ przeprowadzono techniką zanurzeniową (ang. *dip-coating*). Do syntezy zastosowano nanokrystaliczny ditlenek tytanu (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.). Obecność tlenku tytanu(IV) na powierzchni PP potwierdzono techniką spektroskopii UV-Vis (na widmie obserwowano charakterystyczne pasmo absorpcji TiO₂ w zakresie światła ultrafioletowego do ok. 380 nm).

W celu określenia składu oraz stanu elektronowego obecnych na powierzchni pierwiastków wykonano analizę XPS. Analiza widma przeglądowego pozwoliła przypisać

otrzymane sygnały następującym pierwiastkom: C (31,69%), Ti (18,16%) oraz O (50,15%). Dodatkowo wysokorozdzielcze widmo XPS przedstawiające pasmo Ti 2p wykazało, że tytan w badanej powłoce występuje na czwartym stopniu utlenienia, Ti^{IV} .

Topografię powierzchni wytworzonej powłoki oceniono techniką SEM i AFM. Warunki syntezy pozwoliły otrzymać zwartą warstwę z nielicznymi pęknięciami znajdującymi się głównie przy górnej krawędzi warstwy. Powstające pęknięcia są spowodowane m.in. dużą różnicą we własnościach fizycznych i mechanicznych, występujących między miękkim materiałem podłoża oraz twardą powłoką. Grubość powłoki oszacowano na 100–300 nm, natomiast szerokość szczelin na 150–300 nm. Dodatkowo analiza AFM ujawniła, iż otrzymana warstwa nie jest strukturą monodispersyjną, gdyż oszacowana wielkość ziaren wynosi od 20 do 50 nm.

Ostatni etap syntezy powłok fotokatalitycznych polegał na ich powierzchniowej modyfikacji związkami organicznymi metodą impregnacji. Badane próbki zanurzano na 5 minut w roztworze wodnym lub alkoholowym modyfikatora (katechol, 2,3-naftalenodiol, pirogalol, kwas salicylowy, kwas galusowy, kwas askorbinowy, rutyna) o stężeniu 10 mmol dm^{-3} , a następnie suszono na powietrzu. Absorpcja promieniowania użytych roztworów modyfikatorów ogranicza się do światła ultrafioletowego ($\lambda < 400 \text{ nm}$), z wyjątkiem rutyny absorbującej światło do 425 nm. Dla powłok tlenku tytanu(IV) o zmodyfikowanej powierzchni na widmach wyróżnić można dwa zakresy absorpcji: pierwsze, silne, zlokalizowane w zakresie promieniowania ultrafioletowego pochodzące od półprzewodnika oraz drugie, nowe pasmo absorpcji obecne w zakresie widzialnym. Powstałe pasmo jest związane z przejściem typu *charge transfer* (CT) i pochodzi od kompleksu powierzchniowego utworzonego pomiędzy jodem tytanu (półprzewodnik), a ligandem (modyfikator).

Pomiary elektrochemiczne roztworów modyfikatorów oraz zsyntetyzowanych powłok przeprowadzono techniką woltamperometrii cyklicznej. W przypadku roztworów modyfikatorów w zastosowanym zakresie potencjałów obserwowano sygnały odpowiedzialne za procesy utleniania badanych związków, z wyjątkiem rutyny oraz kwasu salicylowego. Dla powłok niemodyfikowanego TiO_2 nie zarejestrowano żadnych dodatkowych sygnałów od procesów utleniania i redukcji. W przypadku modyfikowanych materiałów procesy utleniania różnią się od tych dla czystych roztworów modyfikatorów. Na tej podstawie można wnioskować, że ww. procesy nie są związane z utlenianiem wolnego modyfikatora. Dane z pomiarów spektroskopowych i elektrochemicznych pozwoliły wnioskować o mechanizmie aktywacji powłok światłem widzialnym (mechanizm OET, optyczne przeniesienie elektronu).

Dodatkowo przedstawiono zależność natężenia generowanego fotoprądu od długości fali oraz potencjału. Dla warstwy niemodyfikowanego TiO_2 otrzymano fotoprądy anodowe w całym zakresie pomiarowym. Obserwowano generowanie fotoprądów w zakresie długości fali do 400 nm. Dla większości materiałów o zmodyfikowanej powierzchni można zarejestrować fotoprądy również w zakresie promieniowania powyżej 400 nm, co potwierdza fotosensybilizację materiałów na zakres światła widzialnego.

Integralną częścią badań materiałów fotokatalitycznych są testy fotostabilności. Ich celem jest ocena wpływu światła na zmiany jakościowe i ilościowe badanych powłok. Wszystkie badane powłoki podczas naświetlania światłem widzialnym wykazują zanik pasm absorpcji pochodzących od powierzchniowych kompleksów typu *charge transfer*. Efekt ten związany jest z autodegradacją tych kompleksów. Najtrwalszą w zadanych warunkach

naświetlania (dioda LED = 405 nm, 1,0 mW cm⁻²) jest powłoka (kat@TiO₂) wykazująca 22% fotodegradację.

Testy mikrobiologiczne przeprowadzono według zmodyfikowanej normy ISO 27447:2009. Do badań wybrano materiał kat@TiO₂ charakteryzujący się wysoką fotostabilnością oraz największą wydajnością generowania fotoprądów oraz bakterie: Gram-ujemne z gatunku *Escherichia coli* oraz Gram-dodatnie z gatunku *Staphylococcus aureus*. Powłoki modyfikowanego tlenku tytanu(IV) katecholem wykazują aktywność bakteriobójczą w procesie fotoaktywacji w zakresie światła widzialnego zmniejszając liczby żywych bakterii o około 1 rząd wielkości już po 3 h naświetlania dla obu szczepów bakterii. Wydłużenie tego czasu do 8 h powoduje spadek liczb *E. coli* i *S. aureus* o 3 rzędy wielkości. Ponadto, wybrany do badań modyfikator nie wykazał działania bakteriobójczego w ciemności względem obu szczepów bakterii. Uzyskane wyniki potwierdziły brak cytotoksycznego wpływu zastosowanego światła (dioda LED = 405 nm, 1,0 mW cm⁻²) oraz brak aktywności fotokatalitycznej niemodyfikowanej powłoki TiO₂ w warunkach naświetlania ww. diodą LED, który wynika z naświetlania powłoki światłem nie absorbowanym przez niemodyfikowany TiO₂.

IV. Najważniejsze wnioski wynikające z pracy

Efektem pracy było wytworzenie i charakterystyka powłok opartych na immobilizowanym na podłożu polimerowym nanokrystalicznym dwutlenku tytanu o strukturze anatazu sensybilizowanym powierzchniowo związkami organicznymi. Proces otrzymywania tych powłok składał się z 3 głównych etapów: aktywacji, immobilizacji oraz sensybilizacji.

Aktywacja – **etap pierwszy** – techniką niskociśnieniowej plazmy tlenowej wywołała zmiany we właściwościach fizykochemicznych warstwy wierzchniej folii polipropylenowej, takich jak:

- 1) wzrost hydrofilowości powierzchni powiązany ze znacznym obniżeniem wartości kąta zwilżania wodą oraz wzrostem swobodnej energii powierzchniowej,
- 2) wzrost zawartości tlenu w warstwach powierzchniowych będący wynikiem jej utlenienia,
- 3) zmiany w topografii powierzchni polegające na pojawieniu się licznych ziarnistości.

Powodem zmian opisanych w pkt. 1 i 2 jest powstanie na powierzchni tlenowych grup funkcyjnych typu ≡C–O–, =C=O, –C(O)O– itp. W przypadku pkt. 3 dodatkowo wymienione zmiany wynikają z rozpoczętego procesu trawienia polimeru.

W **drugim etapie** – immobilizacji – opracowano metodę nakładania powłok dwutlenku tytanu na aktywowanej powierzchni polimeru metodą zanurzeniową. Otrzymane powłoki charakteryzowały się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża oraz trwałością na działanie wody i zadrapania. Zastosowana metoda nakładania pozwoliła otrzymać powłoki o powtarzalnej grubości i zwartej strukturze. Na podstawie dostępnej literatury oraz otrzymanych wyników można wnioskować, iż wytworzona powłoka jest trwale związana z powierzchnią polipropylenu.

Ostatni etap – sensybilizacja – pozwolił na uzyskanie kompleksów powierzchniowych typu *charge transfer*, w których jako ligandy zastosowano katechol, 2,3-naftalenodiol,

pirogalol, kwas salicylowy, kwas askorbinowy oraz rutynę. Otrzymane powłoki w zależności od użytego modyfikatora pozostają bezbarwne lub barwią się na kolor od lekko żółtego po brązowy.

Zjawisko sensybilizacji potwierdzono metodami fotoelektrochemicznymi. W przypadku powłok niemodyfikowanego dwutlenku tytanu zarejestrowano fotoprądy w zakresie długości fali do 400 nm. Natomiast dla większości materiałów o zmodyfikowanej powierzchni zarejestrowano fotoprądy również w zakresie promieniowania widzialnego (powyżej 400 nm). Materiałem, który najwydajniej generuje fotoprądy jest kat@TiO₂. Przeprowadzona analiza fotostabilności badanych powłok potwierdziła umiarkowany stopień fotodegradacji ligandów organicznych (maksymalnie do 65%) po 24 h naświetlania światłem widzialnym.

Do badań mikrobiologicznych wybrano materiał kat@TiO₂ charakteryzujący się względnie wysoką fotostabilnością oraz największą wydajnością generowania fotoprądów. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły skuteczność działania takich powłok w procesie fotoinaktywacji szczepów bakterii Gram-ujemnych *Escherichia coli* oraz Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus*. Dodatkowo udowodniono, iż zastosowany modyfikator (katechol) nie wykazuje działania bakteriobójczego w ciemności względem obu szczepów bakterii. Badane powłoki wykazują zadawalający efekt bakteriobójczy, z tego względu mogą znaleźć zastosowanie np. do pokrywania powierzchni mebli i sprzętu medycznego oraz urządzeń sanitarnych.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej pracy należy zaliczyć:

- 1) Opracowanie procesu wytwarzania powłok opartych na nanokrystalicznym dwutlenku tytanu o strukturze anatazu sensybilizowanych powierzchniowo związkami organicznymi na podłożu polimerowym aktywnych w warunkach naświetlania światłem widzialnym. Wyniki pracy posłużyły do przygotowania dwóch zgłoszeń patentowych: P.400098 wraz z rozszerzeniem nr WO2014016239 oraz P.400099 wraz z rozszerzeniem nr WO2014017934.
- 2) Wykazano rolę generowanych na powierzchni tworzyw polimerowych tlenowych grup funkcyjnych w wiązaniu tlenku tytanu(IV) z polimerem.
- 3) Dostosowanie normy ISO 27447:2009 do badań materiałów fotokatalitycznych w postaci powłok wytworzonych na powierzchni materiałów polimerowych i naświetlanych światłem widzialnym. Aktualnie stosowana norma ISO 27447:2009 przeznaczona jest do testowania fotokatalitycznych powłok wytworzonych na powierzchniach szklanych i ceramicznych w warunkach naświetlania światłem ultrafioletowym. Wprowadzone modyfikacje pozwoliły na badanie powłok osadzonych na elastycznym podłożu polimerowym w warunkach naświetlania diodą LED emitującą światło z zakresu promieniowania widzialnego.
- 4) Wykazanie aktywności powłok wykonanych z kat@TiO₂ w procesie fotoinaktywacji bakterii *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus*.

V. Bibliografia

- [1] *Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie*; PlasticsEurope Stowarzyszenie Producentów Tworzyw Sztucznych: 2013.
- [2] Rtimi, S.; Pulgarin, C.; Sanjines, R.; Kiwi, J., Kinetics and mechanism for transparent polyethylene-TiO₂ films mediated self-cleaning leading to MB dye discoloration under sunlight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *162*, 236-244.
- [3] Rtimi, S.; Pulgarin, C.; Sanjines, R.; Kiwi, J., Innovative semi-transparent nanocomposite films presenting photo-switchable behavior and leading to a reduction of the risk of infection under sunlight. *RSC Advances* **2013**, *3*, 16345-16348.
- [4] Szabova, R.; Cernakova, L.; Wolfova, M.; Cernak, M., Coating of TiO₂ Nanoparticles on the Plasma Activated Polypropylene Fibers. *Acta Chimica Slovaca* **2009**, *2*, 70-76.
- [5] Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *156*, 227-233.
- [6] Kikuchi, Y.; Sunada, K.; Iyoda, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A., Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *106*, 51-56.
- [7] Łabuz, P.; Sadowski, R.; Stochel, G.; Macyk, W., Visible light photoactive titanium dioxide aqueous colloids and coatings. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *230*, 188-194.
- [8] Dutschke, A.; Diegelmann, C.; Lobmann, P., Preparation of TiO₂ thin films on polystyrene by liquid phase deposition. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1058-1063.
- [9] Kemell, M.; Färm, E.; Ritala, M.; Leskelä, M., Surface modification of thermoplastics by atomic layer deposition of Al₂O₃ and TiO₂ thin films. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 3564-3570.
- [10] Petrochenko, P.; Scarel, G.; Hyde, G. K.; Parsons, G.; Skoog, S.; Zhang, Q.; Goering, P.; Narayan, R., Prevention of Ultraviolet (UV)-Induced Surface Damage and Cytotoxicity of Polyethersulfone Using Atomic Layer Deposition (ALD) Titanium Dioxide. *JOM* **2013**, *65*, 550-556.
- [11] Lee, C.-S.; Kim, J.; Son, J. Y.; Choi, W.; Kim, H., Photocatalytic functional coatings of TiO₂ thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *91*, 628-633.
- [12] Tavares, C. J.; Marques, S. M.; Lanceros-Méndez, S.; Sencadas, V.; Teixeira, V.; Carneiro, J. O.; Martins, A. J.; Fernandes, A. J., Strain analysis of photocatalytic TiO₂ thin films on polymer substrates. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 1434-1438.
- [13] Tavares, C. J.; Marques, S. M.; Rebouta, L.; Lanceros-Méndez, S.; Sencadas, V.; Costa, C. M.; Alves, E.; Fernandes, A. J., PVD-Grown photocatalytic TiO₂ thin films on PVDF substrates for sensors and actuators applications. *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 1161-1166.
- [14] Awitor, K. O.; Rivaton, A.; Gardette, J. L.; Down, A. J.; Johnson, M. B., Photo-protection and photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 2286-2291.

VI. Dorobek naukowy

PUBLIKACJE

1. "Photocatalytic coatings on polymers - mechanisms of films formation and their visible light induced photoactivity", **R.Sadowski**, A. Wach, M. Buchalska, P. Kuśtrowski, W. Macyk – w przygotowaniu.
2. "Visible light induced photocatalytic inactivation of bacteria at modified titanium dioxide films on organic polymers", **R. Sadowski**, M. Buchalska, M. Strus, P. B. Heczko, W. Macyk, Photochem. Photobiol. Sci., 2015,14, 514-519
3. "Visible light photoactive titanium dioxide aqueous colloids and coatings", P. Łabuz, **R. Sadowski**, G. Stochel, W. Macyk, Chemical Engineering Journal, 230, 2013, 188–194.

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. W. Macyk, **R. Sadowski**, P. Łabuz, M. Buchalska, "Fotokatalityczne powłoki z TiO₂ na powierzchniach polimerowych aktywowane światłem widzialnym, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie", nr UP RP: P.400098.
 - 1.1. W. Macyk, **R. Sadowski**, P. Łabuz, M. Buchalska, "Photocatalytic TiO₂ coatings on the polymer surfaces activated with visible light, method of their preparation and use thereof", nr WO2014016239, (rozszerzenie P.400098).
2. W. Macyk, **R. Sadowski**, P. Łabuz, "Fotokatalityczne powłoki z TiO₂ na powierzchniach polimerowych aktywowane światłem słonecznym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie", nr UP RP: P.400099.
 - 2.1. W. Macyk, **R. Sadowski**, P. Łabuz, "Photocatalytic TiO₂ coatings at the polymer surfaces activated by sunlight, the methods of producing it and its use", WO2014017934, (rozszerzenie P.400099).
3. R. Kotowicz, W. Macyk, **R. Sadowski**, P. Łabuz, "Kompozycja polimerowa zawierająca montmorylonit oraz TiO₂ oraz jej zastosowanie do wytwarzania elementów konstrukcyjnych o zwiększonej wytrzymałości i właściwościach samooczyszczających", nr UP RP: P.400100

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1. Poster; **Rafał Sadowski**, Wojciech Macyk; "Modification of polypropylene foils by low pressure oxygen plasma and its influence on the formation of titanium dioxide films", 56th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics, New Orleans, Louisiana, USA, 27-31 października 2014
2. Poster; **Rafał Sadowski**, Magdalena Strus, Piotr B. Heczko, Wojciech Macyk; "Visible light inactivation of bacteria by modified titanium dioxide coatings on organic polymers", 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8 Thessaloniki, Greece, 25-28 czerwca 2014.
3. Poster; **Rafał Sadowski**, Magdalena Strus, Piotr B. Heczko, Wojciech Macyk; „ Ocena aktywności przeciwbakteryjnej powłok fotokatalitycznych zmodyfikowaną metodą ISO 27447:2009”, IV Konferencja Doktorantów Uniwersytetu Jagiellońskiego - Collegium Medicum, Kraków, Poland, 29 – 30 maja 2014.

4. Poster; **Rafał Sadowski**, Wojciech Macyk; "Titanium dioxide coatings on organic polymers for visible light inactivation of bacteria", 5th European Conference on Chemistry for Life Sciences, Barcelona, Spain, 10 – 12 czerwca 2013.
5. Poster; **Rafał Sadowski**, Piotr B. Heczko, Wojciech Macyk; „Filmy fotokatalityczne aktywne w świetle widzialnym jako potencjalne powierzchnie antybakteryjne”, III Konferencja Doktorantów Uniwersytetu Jagiellońskiego - Collegium Medicum, Kraków, Polska, 9 – 10 maja 2013.
6. Poster; **Rafał Sadowski**, Wojciech Macyk; "Visible-light photoactive titanium dioxide coatings on glass", 2nd European Young Engineers Conference "EYEC 2013, Warszawa, Poland, 19 – 20 kwietnia 2013 – wyróżnienie.
7. Poster; **Rafał Sadowski**, Przemysław Łabuz, Wojciech Macyk; "Visible-light photoactive titanium dioxide coatings on organic and inorganic substrates", 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA7 Porto, Portugal, 17-20 czerwca 2012.
8. Prezentacja ustna; **Rafał Sadowski**, Wojciech Macyk; "Photoactive titanium dioxide coatings on organic polymers" Molecules and Light 2011. Autumn Meeting of the Polish Photochemistry Group, Zakopane, Poland, 19-23 października 2011.

WSPÓLAUTORSTWO PREZENTACJI KONFERENCYJNYCH

1. Prezentacja ustna; Wojciech Macyk, Przemysław Łabuz, Grażyna Stochel, Marta Buchalska, **Rafał Sadowski**, Tomasz Baran; „Kontrola fotoaktywności materiałów półprzewodnikowych”, 7 Kongres Technologii Chemicznej, 8 – 12 lipca 2012, Kraków, Polska.

PROJEKTY NAUKOWE I KOMERCYJNE

1. Kierownik projektu, projekt badawczy "PRELUDIUM" 2012/05/N/ST5/01497, Marzec 2013 – Luty 2015, Narodowe Centrum Nauki, "Fotokatalityczne warstwy aktywne w świetle widzialnym na powierzchniach polimerowych - określenie mechanizmów powstawania powłok i ich fotoaktywności"
2. Członek zespołu badawczego, projekt komercyjny Nr K/KDU/000146, BOLARUS S.A. 32-700 Bochnia, ul. Wiśnicka 12, "Synteza trwałych powłok nanokrystalicznego tlenku tytanu(IV) na powierzchniach metalowych i z tworzyw sztucznych oraz ocena ich jakości i trwałości" Październik 2012 – zaprojektowano nowy element konstrukcyjny urządzeń chłodniczych składający się m.in. z powłok TiO₂. Ich zadaniem jest fotokatalityczna dezodoryzacja i dezynfekcja powietrza wewnątrz chłodziarek.
3. Członek zespołu badawczego, projekt komercyjny, SPLAST Sp z o.o., 38-400 Krosno, ul. Lotników 13, Opracowanie nowej technologii do zastosowań w produkcji samoczyszczących mebli ogrodowych.

STYPENDIA NAUKOWE

1. „Doctus – Małopolski program stypendialny dla doktorantów”. Celem projektu jest wspieranie prac i badań naukowych uczestników studiów doktoranckich prowadzonych przez jednostkę organizacyjną uczelni lub placówkę naukową na terenie Unii Europejskiej, kształcącym się w dziedzinie nauki lub dyscyplinie naukowej uznanej za szczególnie istotną dla rozwoju Małopolski tj. zgodną z Regionalną Strategią Innowacji Województwa Małopolskiego. Stypendium naukowe dla wybitnych młodych naukowców.

2. Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „Nauki molekularne dla medycyny” (MOL-MED) prowadzone w ramach partnerskich umów przez Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN w Krakowie, Instytut Farmakologii PAN w Krakowie, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie oraz Wydział Lekarski Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Realizacja projektu doktorskiego „*Fotokatalityczne nanomateriały półprzewodnikowe dla medycyny*”.

PUBLIKACJE INNE

1. „Wybrane substancje kondycjonujące stosowane w preparatach do włosów”, M. Olszańska, **R. Sadowski**, J. Ogonowski, Towaroznawcze Problemy Jakości, 4, 2012.
2. „Hair conditioning foams formulations”, M. Olszańska, **R. Sadowski**, J. Ogonowski, CHEMIK, 65, 2011, 936-945.