



UNIwersytet GDAŃSKI



Gdańsk, 2015-04-30

Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska, prof. zw  
Katedra Technologii Środowiska  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Gdański  
e-mail: [adriana.zaleska@ug.edu.pl](mailto:adriana.zaleska@ug.edu.pl)

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Rafała Sadowskiego

pt. *Fotokatalityczne powłoki półprzewodnikowe do zastosowań w medycynie i przemyśle spożywczym*  
(promotorzy: dr hab. Wojciech Macyk, prof. UJ oraz prof. dr hab. med. Piotr B. Heczko)

Powłoki fotokatalityczne, trwale związane z powierzchnią tworzyw polimerowych, otwierają nowe możliwości zastosowania takich materiałów do wytwarzania aktywnych opakowań wydłużających okres przydatności przechowywanej żywności, a także do zabezpieczenia materiałów medycznych. Jednym z fotokatalizatorów wykorzystywanych do modyfikacji powierzchni tworzyw polimerowych może być ditlenek tytanu. Tworzywa modyfikowane ditlenkiem tytanu były z powodzeniem wykorzystywane do fotokatalitycznego utleniania etylenu powstającego podczas przechowywania oraz transportu owoców i warzyw, który przyspiesza ich dojrzewanie a w konsekwencji wcześniejsze gnicie. Tworzywa sztuczne modyfikowane  $\text{TiO}_2$  wykazują również właściwości grzybo- i bakteriobójcze, a także pozwalają na rozkład substancji o charakterze odorów. Dodatkowo, modyfikowany ditlenek tytanu zmieniający barwę w kontakcie z tlenem może stanowić rozwiązanie pozwalające na szybkie oraz proste sprawdzenie, czy opakowanie jest szczelne lub jak długo jest otwarte.

Praktycznym aspektem badań prowadzonych przez mgr Rafała Sadowskiego było opracowanie metody modyfikacji tworzyw polimerowych, poprzez wstępną aktywację powierzchni polimeru plazmą tlenową i następnie wytworzenie powłoki  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego powierzchniowo związkami organicznymi (szczególnie ligandami O-donorowymi, tworzącymi stabilne połączenia o charakterze kompleksów *charge transfer*), aktywnego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Praca obejmowała także charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych powłok, określenie sposobu wiązania nanocząstek  $\text{TiO}_2$  z aktywowaną powierzchnią polipropylenu oraz zbadania wydajności fotodynamicznej inaktywacji wybranych szczepów. W tym odniesieniu, tematyka dysertacji jest bardzo aktualna i wypełnia zapotrzebowanie na badania w zakresie opracowania nowych materiałów, zaliczanych do materiałów inteligentnych i/lub aktywnych.

Dysertacja wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego liczy 107 stron, 48 rysunków, 15 tabel oraz 191 pozycji literaturowych. Dysertacja ma tradycyjny układ: wprowadzenie, opracowanie literaturowe, cel pracy, część eksperymentalna, wyniki i wnioski, wykaz referencji, oraz na końcu zamieszczony jest dorobek naukowy Doktoranta.



UNIwersYTET GDAŃSKI



Omówienie literatury przedmiotu (38 stron) jest merytorycznie poprawne i bardzo dobrze przygotowane. Doktorant omówił metody modyfikacji powierzchni polimerów, właściwości oraz zastosowanie plazmy w modyfikacji powierzchni polimerów a także właściwości ditlenku tytanu, metody jego otrzymywania oraz zastosowania, w tym również w procesach fotokatalitycznych. Moje wątpliwości budzą tytuły dwóch głównych rozdziałów wstępu teoretycznego: Rozdział 2: *Plazma*, oraz Rozdział 3: *Tlenek tytanu(IV)*. Tytuły są bardzo ogólne. W mojej opinii tytuł każdego rozdziału powinien być adekwatny do treści zawartych w rozdziale a także powinien mieć charakter problemowy.

Celem badań przeprowadzonych w części eksperymentalnej było opracowanie efektywnej i taniej metody wytwarzania trwale związanych z powierzchnią tworzyw sztucznych powłok fotokatalitycznych na bazie nanokrystalicznego ditlenku tytanu, wykazujących aktywność pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Dodatkowo celem pracy było również określenie sposobu wiązania nanokrystalicznego  $\text{TiO}_2$  z powierzchnią tworzyw, wyjaśnienie szczegółów mechanizmu aktywacji powłok promieniowaniem z zakresu widzialnego, a także zbadanie właściwości antybakteryjnych uzyskanych powłok. Badania objęły:

- Modyfikację powierzchni polipropylenu, poliuretanu, politertrafluoroetyleny oraz aluminium,
- Badania właściwości fizykochemicznych z wykorzystaniem techniki UV-ViS oraz ATR-FTIR wybranych powłok;
- Pomiar kątów zwilżania wybranych powłok (metodą siedzącej kropli);
- Wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej metodą Owensa-Wendta;
- Analizę składu powierzchniowego z wykorzystaniem techniki XPS;
- Ocenę morfologii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych;
- Ocenę aktywności fotokatalitycznej w modelowej reakcji degradacji barwnika tiazynowego;
- Właściwości fotoelektrochemiczne
- Efektywność fotodynamicznej inaktywacji bakterii.

Do najważniejszych osiągnięć pracy stanowiących jednocześnie element nowości naukowej zaliczam:

- Opracowanie procesu wytwarzania powłok na bazie anatazu sensybilizowanego powierzchniowo związkami organicznymi na podłożu polimerowych aktywnych pod wpływem promieniowania widzialnego;
- Kompleksową charakterystykę otrzymanych powłok fotokatalitycznych na powierzchni tworzyw polimerowych;
- Wykazanie roli wytworzonych na powierzchni tworzyw polimerowych grup funkcyjnych w wiązaniu  $\text{TiO}_2$  z polimerem.

Część doświadczalna została dobrze zaplanowana, prezentacja i omówienie wyników są przeprowadzone poprawnie. W pracy znalazłam nieliczne błędy edytorskie oraz pewne nieścisłości. Poniżej wymieniono najważniejsze pytania oraz uwagi dotyczące dysertacji:

1. Wykaz symboli i skrótów: co Doktorant rozumie poprzez „produkt jednoelektronowej redukcji akceptora elektronów A” oraz „produkt jednoziurowego utlenienia donora elektronów”?
2. W swoich badaniach Doktorant wyznaczył kąty zwilżania powierzchni tworzyw polimerowych po aktywacji plazmą. Jak się zmieniają właściwości hydrofobowe/ hydrofilowe powierzchni w zależności od zmiany



UNIwersYTET GDAŃSKI



wartości kąta zwilżania wodą?

3. Na jakiej podstawie Doktorant wybrał związki organiczne (zestawione w Tabeli 10) do modyfikacji  $\text{TiO}_2$ ? W pracy brakuje informacji czy takie związki były już stosowane do modyfikacji  $\text{TiO}_2$  czy jest to nowatorskie podejście Doktoranta;
4. W Tabeli 11 podano szerokość przerwy wzbronionej niemodyfikowanego oraz modyfikowanego  $\text{TiO}_2$ . Proszę o krótki komentarz dotyczący otrzymanych wartości. Czy modyfikacja powierzchniowa związkami organicznymi będzie wpływała na szerokość pasma wzbronionego  $\text{TiO}_2$ ?
5. Jednym z wymienionych celów pracy było „*opracowanie efektywnej i taniej metody wytwarzania powłok półprzewodnikowych*”. W związku z tym proszę o krótkie porównanie proponowanej metody otrzymywania powłok z innymi dostępnymi metodami pod kątem aktywności oraz kosztów wytwarzania powłoki

Rozprawa cechuje się bardzo dobrym poziomem naukowym, przedstawione wyniki badań są spójne a większość przeprowadzonych badań została opublikowana w postaci artykułów oraz zgłoszeń patentowych. Praca ma istotne zalety metodyczne i stanowi oryginalne osiągnięcie Doktoranta w zakresie opracowania metody otrzymywania nowych powłok fotokatalitycznych immobilizowanych na powierzchni polimerów a także kompleksowej charakterystyki otrzymanych powłok. Doktorant zaprezentował dużą sprawność i samodzielność w prowadzeniu badań eksperymentalnych i interpretacji wyników tych badań. Przeprowadzone badania eksperymentalne pozwoliły Jemu na osiągnięcie celu pracy zdefiniowanego na początku rozprawy. Dodatkowo na podkreślenie interdyscyplinarny charakter pracy.

Na opublikowany dorobek mgr Rafała Sadowskiego łącznie składają się 2 artykuły opublikowane w czasopiśmie indeksowanym w JCR, 1 artykuły będące w trakcie przygotowania, 5 zgłoszeń patentowych (w tym rozszerzenia międzynarodowe) oraz 8 doniesień na konferencjach krajowych i zagranicznych. Do sukcesów Doktoranta można zaliczyć także to, iż otrzymał stypendia naukowe dla najlepszych doktorantów w programie Doctus – Małopolski program stypendialny dla doktorantów oraz stypendium w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich „Nauki molekularne dla medycyny (MOL-MED). Doktorant był również kierownikiem projektu w programie PRELUDIUM a także wykonawcą w dwóch projektach realizowanych we współpracy z otoczeniem gospodarczym.

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa pt. „*Fotokatalityczne powłoki półprzewodnikowe do zastosowań w medycynie i przemyśle spożywczym*” jest dowodem umiejętności samodzielnego prowadzenia badań. Rozprawa spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (*Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późn. zm.*). W związku z tym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Rafała Sadowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adriana Zaleska