

Szczecin, 06.09.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdy Kozak:

” Bakteriobójcze i fotokatalityczne właściwości nanorurek modyfikowanych miedzią oraz srebrem”.

Tematyka badawcza

Doktorantka przeprowadziła badania, dotyczące preparatyki nowych materiałów nanostrukturalnych o właściwościach fotokatalitycznych i bakteriobójczych, tj. nanorurki tytanowe (NT) domieszkowane metalami, tj. miedź, srebro, złoto i platyna. Zastosowała jednoetapową preparatykę NT metodą elektrochemicznego utleniania folii tytanowej, zawierającej niewielkie ilości stopów metali, które wbudowywały się w strukturę nanorurek. Zastosowanie stopów tytanu do preparatyki NT domieszkowanych metalami było po raz pierwszy przeprowadzone w zespole prof. Adriany Zaleskiej-Medynskiej i jest nowatorskim rozwiązaniem preparatyki stabilnych warstw fotokatalitycznych, zawierających domieszki metali i ich tlenków. W wyniku tej preparatyki powstały NT z wbudowanymi tlenkami miedzi (Cu_2O oraz CuO) oraz tlenkami srebra (Ag_2O), a także struktury trzyskładnikowe, zawierające NT, tlenek miedzi lub srebra oraz niewielkie ilości metali szlachetnych, tj. platyna lub złoto. Wszystkie otrzymane materiały wykazały aktywność fotokatalityczną i bakteriobójczą zwiększoną w porównaniu do niedomieszkowanych NT.

Wybór domieszkowanych metali był zasadny, tlenki miedzi jak i srebra posiadają właściwości bakteriobójcze, a także wykazują zwiększoną absorpcję w zakresie promieniowania widzialnego w porównaniu do ditlenku tytanu, co daje możliwość prowadzenia procesów fotokatalitycznych w szerszym zakresie spektralnym, tj. UV-Vis. Dodatkowo metale szlachetne, tj. złoto, srebro i platyna pod wpływem światła widzialnego ulegają efektowi powierzchniowego rezonansu plazmonowego, w wyniku czego następuje przemieszczanie się elektronów ze wzbudzonych cząstek metali do pasma przewodnictwa ditlenku tytanu i prowadzi do zwiększenia jego aktywności fotokatalitycznej.

Preparatyka cienkich warstw fotoaktywnych jest bardzo interesującym i rozwijającym się kierunkiem badań naukowych, które mają szansę komercjalizacji. Dlatego uważam, że wybór tematyki badawczej, podjętej przez Doktorantkę był bardzo interesujący z punktu widzenia poznawczego i naukowego.

Zespół, w którym pracowała Doktorantka pod kierunkiem pani promotor, prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej posiada duże doświadczenie w zakresie otrzymywania NT metodą elektrochemicznego anodowego utleniania tytanu i jest jednym z wiodących zespołów pracujących w tej tematyce na arenie międzynarodowej.

Ta nowatorska tematyka badań została też doceniona przez krajowe instytucje naukowo-badawcze, tj. Narodowe Centrum Nauki oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, które przyznały finansowanie na realizację trzech grantów badawczych, związanych z preparatyką NT domieszkowanych tlenkami metali, badaniem ich właściwości fotokatalitycznych oraz bakteriobójczych, a także zastosowaniem otrzymanych nanostruktur w reaktorze fotokatalitycznym. W wyniku realizacji projektów badawczych i pracy doktorskiej powstały trzy zgłoszenia patentowe, w których Doktorantka jest współautorem.

Pani mgr inż. Magda Kozak brała udział we wszystkich tych trzech projektach jako wykonawca, a w jednym z nich, tj. Preludium, była kierownikiem. W dorobku naukowym Doktorantki znajduje się 7 publikacji w tematyce preparatyki i badania właściwości strukturalnych oraz fotokatalitycznych NT domieszkowanych różnymi tlenkami metali (Co, V, Mn, Ag, Cu), otrzymanych na bazie stopów tytanowych. Doktorantka do rozprawy doktorskiej wybrała tylko 3 publikacje naukowe, w których jest pierwszym autorem. Zostały one opublikowane w renomowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym, tj. Applied Surface Science, Nanomaterials i Catalysts, łączny IF dla tych trzech publikacji wynosi 14,5.

Wszystkie zawarte w dysertacji publikacje są spójne tematycznie, dotyczą preparatyki NT modyfikowanych miedzią, srebrem, a także złotem i platyną oraz badania ich właściwości bakteriobójczych i fotokatalitycznych. Publikacje są współautorskie, tzn., że są wynikiem pracy zespołowej. We wszystkich publikacjach Pani mgr inż. Magda Kozak brała aktywny udział w wykonaniu prac badawczych, analizie wyników i redagowaniu manuskryptów. Wszystkie wymagane oświadczenia współautorów zostały dołączone do dysertacji.

Układ pracy

Dysertacja obejmuje 117 stron, posiada układ klasyczny, w którym zawarte są następujące rozdziały: streszczenie, wykaz skrótów i symboli, wprowadzenie, część teoretyczna, cel i zakres pracy, metodyka badawcza, wyniki badań i dyskusja oraz wnioski. Na końcu znajduje

się spis literatury, dorobku naukowego Doktorantki oraz oświadczenia współautorów publikacji. Do dysertacji zostały dołączone wydruki opublikowanych prac w ramach doktoratu. Praca napisana jest zwięźle. Po wprowadzeniu krótkiej części teoretycznej, Doktorantka przedstawiła cel i zakres pracy oraz podała stosowane metody badawcze. Następnie omówiła kolejno wszystkie 3 publikacje, odniosła się do przedstawionych w publikacjach wyników, dokonała ich oceny merytorycznej i sformułowała wnioski końcowe. Dodatkowo w dysertacji Doktorantka przeprowadziła dyskusję wyników badań, które nie były wcześniej opublikowane, a dotyczyły zastosowania cienkich warstw fotokatalitycznych w zaprojektowanym prototypie fotoreaktora cienkowarstwowego do procesów fotokatalitycznych i bakteriobójczych.

Szkoda, że w tym rozdziale Doktorantka nie przedstawiła schematu reaktora i nie opisała zasady jego działania. W pracy zabrakło też omówienia wyników badań, dotyczących formowania nanostruktur z wykorzystaniem stopów TiAg, na podstawie których Doktorantka dobrała skład stopów TiAgPt, TiAgCu oraz TiAgAu do dalszych badań.

Zaplanowane przez Doktorantkę badania posiadają logiczny układ i prowadzą do osiągnięcia założonego celu. Doktorantka prawidłowo dobrała metodykę badawczą, wykorzystwała szereg metod analitycznych do charakterystyki otrzymanych nanostruktur i wyjaśnienia mechanizmów zachodzących reakcji fotokatalitycznych. Oprócz standardowo stosowanych metod, tj. XRD, spektroskopia Ramana i UV-Vis/DR, fotoluminescencja, SEM/EDS oraz XPS, przeprowadzono także badania morfologii bakterii przed i po procesie bakteriobójczym z zastosowaniem techniki obrazowania TEM. Dla najbardziej aktywnej próbki rozszerzono badania fotokatalityczne dezaktywacji bakterii szczepu *S. aureus* poprzez użycie monochromatycznego źródła światła w kilku zakresach, aby dokładnie sprawdzić, jaki zakres promieniowania działa najskuteczniej. Proces dezaktywacji bakterii został także potwierdzony poprzez pomiar stężenia CO₂ po procesie fotokatalitycznym metodą chromatografii gazowej. Pomiar stężenia fenolu i produktów jego degradacji prowadzony był techniką HPLC.

Ocena merytoryczna

W artykule 1, rys. 4a przedstawione są widma absorpcyjne UV-Vis/DR otrzymanych NT. Z analizy rysunku wynika, że NT niedomieszkowane miedzią także wykazały absorpcję promieniowania w zakresie widzialnym, czym to było spowodowane? Przeprowadzone badania XPS wykazały obecność w NT śladowych ilości związków fluoru, azotu i węgla, które mogły wbudować się podczas procesu anodyzacji z roztworu elektrolitu. Doktorantka napisała, powołując się na dane literaturowe, że obecność tych związków w nanorurkach tytanowych nie miała wpływu na ich właściwości fotokatalityczne. Jednakże fakt, generowania rodników OH

podczas reakcji naświetlania nanorurek tytanowych Ti₃₀V światłem w zakresie $\lambda > 420$ nm (artykuł 1, rys. 5d) może świadczyć o tym, że niemodyfikowane NT ulegały wzbudzeniu w zakresie promieniowania widzialnego. Proszę Doktorantkę o wyjaśnienie tego faktu, tzn. dlaczego niemodyfikowane NT wykazują aktywność w świetle widzialnym.

Doktorantka bardzo dobrze zinterpretowała otrzymane wyniki z badań fotokatalitycznych rozkładu fenolu w obecności NT i słusznie zauważyła, że głębokość wnikania promieni UV w warstwę TiO₂ jest większa niż w przypadku mniej energetycznego promieniowania widzialnego, dlatego też grubość warstwy TiO₂ jest istotna. Dodatkowo powiązała aktywność fotokatalityczną NT modyfikowanych miedzią w zakresie światła widzialnego z ilością domieszki miedzi, która przyczyniała się do wzrostu absorpcji promieniowania z zakresu vis. Jednakże najbardziej aktywna próbka do rozkładu fenolu (Ti₈₅Cu₁₅_30V) dla $\lambda > 420$ nm nie wykazała największej absorpcji w zakresie promieniowania od 400 do 800 nm w porównaniu z innymi próbkami, czym to mogło być spowodowane? Czy Doktorantka rozważała wpływ porowatości warstwy na wyniki pomiarów UV-Vis/DR?

Dużym atutem pracy jest przebadanie właściwości bakteriobójczych otrzymanych NT w stosunku do różnorodnych szczepów bakterii, tj. *E. coli*, *S. aureus*, *K. oxytoca*, *Clostridium sp.* i *B. subtilis*. W artykule 2 Doktorantka wykazała, że otrzymana próbka NT domieszkowana 5% Ag oraz 1% Au o nazwie Ti₉₄Ag₅Au₁_30V posiadała silne właściwości bakteriobójcze w procesie fotokatalitycznym pod wpływem światła widzialnego ($\lambda > 420$ nm) w stosunku do wszystkich badanych szczepów bakterii, tj. *E. coli*, *S. aureus* i *Clostridium sp.* Zaproponowała także mechanizm zachodzących procesów fotokatalitycznych pod wpływem promieniowania widzialnego dla układu: TiO₂-Ag₂O-Au, w którym wykazała, że dominującą rolę w destrukcji bakterii pełnią anionorodniki ponadtlenkowe. Jest to cenna informacja z punktu widzenia zrozumienia zachodzących procesów oksydacyjnych, wpływających na zmiany struktury bakterii. Zmiany morfologiczne bakterii po procesie fotokatalitycznym zostały dobrze zobrazowane za pomocą zdjęć wykonanych techniką TEM.

W artykule 3 Doktorantka opisała preparatykę i właściwości NT domieszkowanych dwoma składnikami: (1) Ag lub Cu w ilości 5% oraz (2) Au lub Pt w ilości 1%. Wszystkie otrzymane materiały cienkowarstwowe zostały przebadane w kierunku dezaktywacji bakterii: *E. coli*, *S. aureus*, *K. oxytoca*, i *Clostridium sp.* Dla najbardziej aktywnej próbki, tj. Ti₉₄Ag₅Au₁ wykonano pomiary fotokatalityczne dla monochromatycznej wiązki światła w zakresie od 420 do 500 nm. Badania te wykazały dużą aktywność biobójczą tej próbki w stosunku do szczepu bakterii *S. aureus*, która wynosiła około 99%, ale tylko w zakresie do 460 nm, natomiast przy

długości promieniowania $\lambda = 500$ nm aktywność malała do zera. Biorąc pod uwagę fakt, że nanocząstki złota ulegają wzbudzeniu przy długości promieniowania 500-550 nm, należałoby się zastanowić, czy NT dwuskładnikowe, zawierające TiO_2 oraz $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}^0$ w odpowiedniej kompozycji nie byłyby najbardziej optymalnym rozwiązaniem w preparatyce cienkowarstwowych materiałów biobójczych w stosunku do szczepu *S. aureus*.

Generalnie Doktorantka bardzo dobrze poradziła sobie z analizą otrzymanych wyników badań i sformułowała poprawne wnioski końcowe. W podsumowaniu podjęła się dyskusji na temat zachodzących procesów destrukcji i metabolizmu bakterii. Wykonane zdjęcia TEM bakterii dostarczają bardzo istotnych informacji, dotyczących zachodzących zmian morfologicznych, tj. uszkodzenie błony lub ściany komórkowej, defragmentacja organelli, itp. Dodatkowo Doktorantka potwierdziła zachodzący mechanizm metaboliczny, tj. mineralizację składników budulcowych bakterii poprzez pomiar wzrostu stężenia CO_2 .

Przedstawione wyniki badań dają istotny pogląd na możliwości wytwarzania cienkich warstw NT domieszkowanych srebrem lub miedzią, a także domieszkowanych metalami szlachetnymi, tj. Au lub Pt w procesie jednoetapowym, tj. elektrochemicznego utleniania stopów tytanu. Otrzymane materiały wykazały dobre właściwości bakteriobójcze w procesach fotokatalitycznych z udziałem promieniowania widzialnego. Dodatkowo wykazano, że tak otrzymane nanostruktury są stabilne i mogą zostać użyte wielokrotnie do dezynfekcji wody.

Dorobek naukowy Doktorantki

Pani mgr inż. Magda Kozak posiada znaczący dorobek publikacyjny, na który składa się 8 publikacji naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 3 zgłoszenia patentowe oraz liczne abstrakty konferencyjne, które były prezentowane na różnych konferencjach krajowych i zagranicznych. Dużym atutem działalności naukowej Doktorantki jest uczestnictwo w różnych projektach badawczych, w których pracowała jako wykonawca (5 razy) jako kierownik w projekcie Preludium oraz jako obsługa administracyjna (2 razy). Pani mgr inż. Magda Kozak odbyła też dwutygodniowy staż naukowy w 2018 r. w Instytucie Fotokatalizy Uniwersytetu Hokkaido (Sapporo).

Podsumowanie

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Magdy Kozak, napisana w oparciu o cykl trzech publikacji naukowych jest oryginalnym dziełem na temat syntezy i charakterystyki nowych materiałów fotokatalitycznych, o strukturach cienkich warstw, tj. nanorurek tytanowych domieszkowanych tlenkami metali. Praca jest nowatorska pod względem metody preparatyki, a także dostarcza nowe informacje na temat właściwości

fotokatalitycznych i bakteriobójczych otrzymanych materiałów. Wnosi elementy nowości co do wpływu warunków procesu utleniania anodowego stopów tytanu na wzrost i strukturę nanorurek tytanowych. Przedstawione zostały mechanizmy zachodzących procesów fotokatalitycznych i bakteriobójczych w świetle widzialnym w obecności otrzymanych nanostruktur oraz została potwierdzona ich stabilność podczas wielokrotnego użycia. Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania dają istotny pogląd na możliwości aplikacyjne cienkich warstw fotokatalitycznych, szczególnie do procesów dezynfekcji wody.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Magdy Kozak spełnia wymagania ustawowe, w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wszystkie osiągnięcia Doktorantki, które uważam za ponadprzeciętne, wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Bożena Fryba