

Dr hab. inż. Jacek A. Soroka, prof. nadzw. ZUT  
Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska  
WTiCh ZUT w Szczecinie

Szczecin, 7 czerwca 2013 r.

## **R E C E N Z J A**

rozprawy habilitacyjnej

w postaci cyklu publikacji

pt. **„Badania modyfikowanego TiO<sub>2</sub> do fotokatalitycznego oczyszczania wody”**

oraz dorobku naukowego i dydaktycznego

**dr inż. Magdaleny Janus**

Dr inż. Magdalena Janus ukończyła studia magisterskie na kierunku Technologii Chemicznej i Technologii Leków Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, wykonując pracę magisterską pt. „Kondensacja nadchloranu nafto[1,8-cd]-1,3-dihydropiryliowego z wybranymi aminami alicyklicznymi” pod kierunkiem dr inż. Ireny Bogdańskiej i dr inż. Haliny Kwiecień, zakończoną obroną 18 czerwca 2002 r. z wynikiem bardzo dobrym. Następnie w latach 2002-2006 odbyła studia doktoranckie na macierzystym wydziale zakończone obroną pracy „Otrzymywanie i badanie fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>/C do usuwania zanieczyszczeń organicznych wody”, której promotorem był prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski. Recenzentami byli prof. Jan Hupka i prof. Urszula Narkiewicz, praca została obroniona z wyróżnieniem 18 grudnia 2006 r. Habilitantka krótko pracowała w zakładach Police S.A., jako specjalista ds. analiz, następnie, jako asystent naukowy w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej WTiCh PS/ZUT (2007-2010), od 15 grudnia 2008 r. związana jest Wydziałem Budownictwa i Architektury (WBiA) PS/ZUT, jako pracownik naukowo-dydaktyczny. Od listopada 2012 r. zatrudniona jest na etacie adiunkta i pełni funkcję kierownika Zakładu Technologii Wody, Ścieków i Odpadów WBiA Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (ZUT, do 31 grudnia 2008 r. – Politechniki Szczecińskiej - PS).

## Ocena rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego

Na rozprawę habilitacyjną składa się cykl 12 wyodrębnionych publikacji wydrukowanych w takich czasopismach, jak *Polish Journal of Chemical Technology*, *Catalysis Letter*, *Adsorption Science & Technology*, *Journal of Hazardous Materials*, *Desalination*, *Environment Protection Engineering*, *Journal of Advanced Oxidation Technology* oraz *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*, ponadto dwa krajowe zgłoszenia patentowe.

Prace, których Habilitantka jest współautorką (z wyjątkiem jedynej w całym dorobku pracy monoautorskiej – *Adsorption Science & Technology*, 2012) są cytowane bez autocytowań 475 razy, zaś indeks Hirscha wynosi 10 (wg bazy Web of Knowledge - WoK). Najczęściej cytowane prace pochodzą z lat 2004-2009, z czego tylko 3 (suma cytowań  $51+17+15 = 83$ ) powstały po ostatnim awansie naukowym. Najwyżej cytowana opublikowana praca opublikowana w *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2005 (Kosowska, Mozia, Morawski, Grzmil, Janus, Kałucki) doczekała się 83 cytowań, lecz pochodzi sprzed uzyskania stopnia doktora.

Spośród przedstawionych, jako cykl habilitacyjny, publikacji największy oddźwięk miały trzy prace:

Azo dyes decomposition on new nitrogen modified anatase  $\text{TiO}_2$  with high adsorptivity, *Journal of Hazardous Materials* 2009 (Janus, Choina, Morawski) – **17** cytowań

Carbon modified  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with enhanced adsorptivity for dyes from water, *Catalysis Letters* 2009 (Janus, Kusiak, Morawski) – **15** cytowań

Nanoparticles with high photocatalytic activity under visible light, *Catalytic Letters* 2009, (Janus, Tryba, Kusiak, Tsumura, Toyoda, Inagaki) – **10** cytowań

Dwie pierwsze z wymienionych prac wchodzi do grupy decydującej o pełnym indeksie Hirscha Habilitantki.

Sumaryczna ilość cytowań prac wyodrębnionego cyklu wynosi **65**.

Habilitantka, po ostatnim awansie naukowym figuruje, jako współautorka 20 artykułów naukowych o łącznej liczbie cytowań **130**, co nie zgadza się z liczbą podaną w autoreferacie, prawdopodobnie z powodu pominięcia w bazie WoK patentów i rozdziałów w książkach.

Na tym etapie muszę zwrócić uwagę na pewną niestaranność przygotowania materiału – rozbieżności w tytułach artykułów podanych w wykazie a rzeczywiście opublikowanych a także błędu w nazwie chemicznej obiektu będącego przedmiotem pracy magisterskiej Habilitantki, czy też niepełnego tłumaczenia wersji polskiej autoreferatu na wersję angielską.

Swoje osiągnięcia naukowe, przypisane tematyce przedłożonej rozprawy habilitacyjnej, Autorka zawarła na 4 stronach maszynopisu w postaci przewodnika po publikacjach. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowych Autorka zawarła na 6 stronach.

Ocenie podlega dorobek wskazany, jako rozprawa habilitacyjna.

W swoich badaniach Habilitantka skupiła się na modyfikacji  $\text{TiO}_2$  węglem i/lub azotem mając na celu obniżenie przerwy energetycznej półprzewodnikowej struktury tytanowej, by jej energia weszła w obszar energii światła widzialnego. Zachęcona została do tego artykułem z 2001 opublikowanym w *Science* (Asahi, Morikawa, Ohwaki, Aoki, Taga), donoszącym o korzystnym wpływie węgla, fluoru, fosforu i siarki na batochromowe przesunięcie absorpcji  $\text{TiO}_2$  w obszar światła widzialnego. Sam pomysł nie był zatem nowy, swoje siły Autorka skupiła na znalezieniu sposobu modyfikacji (technologii otrzymywania) dostępnego  $\text{TiO}_2$ , a nie na kopiowaniu wspomnianego doniesienia, dotyczącego otrzymywania fotoaktywnego katalizatora w postaci cienkich warstw. Od strony teoretycznej należało zmniejszyć przerwę energetyczną defektując strukturę  $\text{TiO}_2$  (formy anatazowej) domieszkami prowadząc do uzyskania aktywniejszego roztworu stałego. Nie wnikając jednak we wszystkie niuanse z tym związane, zwłaszcza nie uwzględniając budowy sieci krystalicznej  $\text{TiO}_2$  i rozmiaru oraz nadmiaru/deficytu elektronowego planowanych do wprowadzenia weń domieszek, wynik tych poczynań nie mógł się zakończyć sukcesem. I tak się stało. Najaktywniejszym pozostał anatazowy  $\text{TiO}_2$ , zaś domieszki węglowe lub azotowe (nadające zabarwienie katalizatorowi, ciemne – agregaty węgla, lub żółte, azotek tytanu) nie przesunęły jego aktywności w obszar widzialny a jedynie zmniejszyły jego wcześniejszą fotoaktywność, zadziałały zatem jak niekorzystny filtr optyczny.

Niespodziewanym, **pozytywnym skutkiem prac wykonanych przez Habilitantkę** okazała się modyfikacja właściwości sorpcyjnych fotokatalizatora, przy równoczesnym zachowaniu jego fotoaktywności. Oznaczało to możliwość prowadzenia sorpcji i fotodegradacji materiału adsorbowanego, co w stosunku do klasycznych sorpcji na węglach aktywnych lub ziemiach bielących (np. ziemi Fullera) jest znacznym osiągnięciem technologicznym z powodu braku konieczności regenerowania sorbentu. Badania testowe zostały wykonane z użyciem kilku wybranych barwników azowych oraz fenolu i jego pochodnych. W tym miejscu jednak muszę napisać, że bardzo rozpowszechnione w

minionym wieku barwniki azowe obecnie są zastępowane innymi klasami, bardziej odpornymi na światło i pot, o intensywniejszych i żywszych kolorach. Powodem jest duże zagrożenie zdrowia przy ich produkcji a także duże niebezpieczeństwo kontaktu ich bezbarwnych metabolitów z organizmami zwierzęcymi. W bardzo wielu przypadkach wykazały one aktywność kancerogenną. Zgodnie z przyjętą i częściowo wymuszoną polityką producentów barwników udział barwników azowych w produkcji światowej jest i będzie stopniowo wygaszany, zatem problem usuwania ich ze ścieków farbiarskich samoczynnie znika. Ponadto stosowane modelowe barwniki, z wyjątkiem *czzerwieni reaktywnej 198* były poliazowe (*zieleń bezpośrednia 99* zawierała 5 grup azowych, zaś *czern reaktywna* – 2 grupy azowe). Grupy te są mało trwałe i łatwo ulegają przemianom chemicznym. Utrata charakteru podwójnego wiązania N=N, lub rozpad takiej grupy w cząsteczce barwnika skutkuje drastyczną zmianą zabarwienia lub całkowitym jego zanikiem.

Podobnie, zaniechanie produkcji gazu świetlnego i prowadzenia suchej destylacji węgla kamiennego a także stosowanie zamkniętych obiegów wody technologicznej zmniejsza zrzut fenolu i jego pochodnych do ścieków, zatem i ten problem zanieczyszczenia środowiska znika, bez prowadzenia dużych inwestycji w instalacje selektywnie je unieszkodliwiające.

Niewątpliwym, **cennym osiągnięciem Habilitantki jest wyłonienie problemu fotodegradacji zaadsorbowanego na fotokatalizatorze organicznego polutanta**. Sposób standaryzacji pod względem aktywności materiałów wykazujących równoczesne właściwości sorpcyjne i fotokatalityczne jest krokiem we właściwym kierunku dla poszukiwań coraz doskonalszych (efektywnych w obszarze światła widzialnego, samoregenurujących się i trwałych) fotokatalizatorów.

Przeprowadzone przez Habilitantkę badania nie rzuciły nowego światła na chemię fotodegradacji (mechanizmy reakcji, pozbawione chromogenu, zatem i barwy, metabolity, oraz cały dalszy ciąg przemian kończący się pełną mineralizacją). Analizowanie postępu rozpadu głównie drogą optycznego pomiaru zaniku barwy jest dużym i niebezpiecznym uproszczeniem, zaś wspieranie tej analizy zawartością rozpuszczonego węgla organicznego jest niepewne ze względu na to, że intensywne zabarwienie daje się jeszcze obserwować przy zawartości barwnika na poziomie poniżej 0.01% wagowego, zatem poniżej czułości metody. A co w takim razie z potencjalnie niebezpiecznymi metabolitami?

Kolejnym wynikiem, budzącym moje wątpliwości jest koszt fotokatalitycznego rozkładu barwnika. W pracy **b7** w p. 2.3 zawarta jest informacja, że do fotousunięcia 5 mg *czzerwieni reaktywnej 198* potrzeba ok. 20 min naświetlania lampą mocy 120 W (6x20), co z

pod względem oszczędności energii jest trudne do zaakceptowania, chyba, że dotyczy obszarów globu, gdzie światło jest darmowe.

Kolejnym obszarem badań Habilitantki były próby fotokatalizowanej dezynfekcji wody, z wykorzystaniem pałeczki okrężnicy *E. Coli*, jako przykładowego obiektu. Pozytywne wyniki wskazują na możliwość praktycznego wyzyskania otrzymanych fotokatalizatorów, co jest bardzo cennym osiągnięciem.

Podsumowując ocenę rozprawy habilitacyjnej i dorobku stwierdzam, że Habilitantka wykazała się pracowitością i pomysłowością w pracy.

- Otrzymała fotokatalizatory modyfikowane węglem i/lub azotem
- Wykazała, że ich aktywność wiąże się z procesami adsorpcji o fotodegradacji adsorbentu
- Rozwiązała problem standaryzacji fotokatalizatorów
- Wykazała ich właściwości fotodezynfekcyjne
- Swoje prace prowadziła w zespołach, w tym międzynarodowych

Reasumując stwierdzam, że pomimo wykazanych wielu niedostatków, w tym także w materiale publikowanym (niektórych znalezionych błędów nie podnosiłem w tej recenzji), zatem już wcześniej recenzowanym, końcowa ocena jest pozytywna, bowiem stanowi istotny wkład w technologię otrzymywania fotokatalizatorów i sposobu ich wykorzystania, mimo nikłego wkładu w chemię i fizykę problemu.

### **Ocena działalności dydaktycznej**

Jeszcze, jako słuchaczka studium doktoranckiego Habilitantka prowadziła zajęcia dydaktyczne na WTiCh z przedmiotów:

- *Analiza wody i ścieków*, laboratoria (TCh, OŚ)
- *Podstawy Informatyki*, ćwiczenia audytoryjne (TCh)

Po obronie pracy doktorskiej i odbytym krótkotrwałym stażu przemysłowym zatrudniona na WBiA PS/ZUT, prowadzi zajęcia z następujących przedmiotów:

- *Chemia budowlana*, wykłady, ćwiczenia i laboratoria – dostępne w Internecie (Budownictwo)
- *Chemia*, ćwiczenia laboratoryjne (IŚ)
- *Chemia Środowiska*, ćwiczenia laboratoryjne (IŚ)

W 2012 r. została laureatką programu LIDER finansowanego z NCBiR, trwającego do 2015 r.

W ramach tego programu kieruje zespołem 4. doktorantów IV roku studiów

Habilitantka dotychczas recenzowała 14 prac magisterskich i inżynierskich, obecnie jest opiekunką jednej pracy magisterskiej a także promotorem pomocniczym jednej pracy doktorskiej w toku.

Moim zdaniem, jest to znaczący dorobek dydaktyczny.

### **Ocena innych form aktywności naukowej i organizacyjnej**

Dr inż. Magdalena Janus była członkiem Komitetu Organizacyjnego ogólnopolskiego sympozjum „*Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO<sub>2</sub> – Szczecin 2011)*”. Uzyskała grant własny badawczy MniSzW (2007-2010) „*Badanie usuwania barwników z wody i ścieków metodami fotokatalitycznymi na TiO<sub>2</sub> modyfikowanym węglem w podwyższonym ciśnieniu*”

Współpracowała z zespołami zagranicznymi:

- japońskim – profesorowie Toyoda, Tsumura, Iganaki (nanorurki tytanowe)
- brytyjskim – prof. Scott, dr Egerton (Newcastle upon Tyne) – usuwanie szczawianów z użyciem elektrod sol/gel TiO<sub>2</sub>/C
- austriackim – prof. Knözinger, dr Diwald (Wiedeń) – nanokrystaliczny TiO<sub>2</sub>, metoda Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)
- francuskim – prof. Stankic (Paryż) – katalizatory TiO<sub>2</sub>/ZnO, TiO<sub>2</sub>/MgO

Współpraca krajowa:

- Politechnika Wrocławska, dr hab. inż. D. Kaczmarek – fotokatalityczne powłoki TiO<sub>2</sub>
- ZUT – współpraca pomiędzy WBiA a WTiCh

Podsumowując, uważam, że Habilitantka wykazała zdolności organizacyjne zarówno przy organizowaniu współpracy, jak również przygotowywaniu imprez naukowych.

### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Analiza przedstawionych do oceny materiałów prowadzi do wniosku, że dr inż. Magdalena Janus jest zdolną, pracowitą i rzetelną osobą, sprawnie prowadzącą badania naukowe w dziedzinie nauk technicznych. Przedstawiona praca zawiera znaczną ilość cennych informacji, dających się wykorzystać w istotnej dla obecnego świata tematyce uzdatniania i oczyszczania wody lub ścieków z wykorzystaniem energii świetlnej i procesów tzw. fotokatalizy opartej na TiO<sub>2</sub> i jego modyfikacjach. Sumaryczny dorobek Habilitantki jest

bardzo duży, zaś ten, który powstał po ostatnim awansie jest znaczący. Ma doświadczenie, jako nauczyciel akademicki, potrafi pracować w zespole i utrzymywać naukowe kontakty zagraniczne.

**W konkluzji uważam, że zarówno cykl publikacji składający się na rozprawę habilitacyjną jak i inne osiągnięcia dr inż. Magdaleny Janus spełniają wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego, określone przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z nr 65/03, poz. 595) z późniejszymi zmianami oraz rozporządzenie MNiSW z dnia 1 września 2011 r (Dz.U. nr 196, poz.1165).**

**Rekomenduję więc Komisji Habilitacyjnej pozytywne zaopiniowanie Radzie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie wniosku dr inż. Magdaleny Janus o nadanie jej stopnia doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna.**