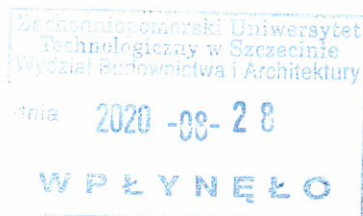


prof. dr hab. inż. Paweł Łukowski
Wydział Inżynierii Lądowej
Politechnika Warszawska



Warszawa, 2020-08-26

Recenzja rozprawy doktorskiej dr inż. Kamili Zajęc

p.t. „Wpływ własności fizykochemicznych fotokatalizatorów na bazie TiO₂ na parametry mechaniczne modyfikowanych gipsów”

1. Podstawa formalna recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo nr WBiA – SD/187/2020 z dnia 2.07.2020, w którym Dziekan Wydziału Budownictwa i Architektury Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pani prof. dr hab. inż. Maria Kaszyńska, informuje o powołaniu mnie przez Senat ZUT na recenzenta rozprawy doktorskiej jak w tytule.

2. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pod tytułem „Wpływ własności fizykochemicznych fotokatalizatorów na bazie TiO₂ na parametry mechaniczne modyfikowanych gipsów”, przygotowana na Wydziale Budownictwa i Architektury Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie przez P. dr inż. Kamilię Zajęc. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. inż. Magdalena Janus, prof. ZUT. Funkcję promotora pomocniczego pełniła dr inż. Teresa Rucińska .

Rozprawa liczy 205 stron, w tym 76 rysunków i 58 tablic. Spis cytowanych pozycji bibliograficznych obejmuje 259 pozycji, w tym 13 norm. Pracę uzupełnia 7 załączników, zawierających szczegółowe wyniki pomiarów skurczu badanych materiałów, oraz – co warto podkreślić, jako nieczęsto spotykane w rozprawach doktorskich – zestawienie dorobku naukowego Autorki.

3. Ocena trafności podjęcia tematu, sformułowania celu oraz układu pracy

Podjęcie zawartej w pracy tematyki oceniam pozytywnie. Wykorzystanie zjawiska fotokatalizy do nadawania tworzywom nowych właściwości, szczególnie korzystnych z ekologicznego punktu widzenia, stanowi bardzo obiecujący kierunek rozwoju współczesnej inżynierii materiałów budowlanych. Umiejętnie zastosowane fotokatalizatory mogą powodować, że powierzchnie budowlane będą zdolne z jednej strony do samooczyszczania, z

drugiej zaś do usuwania z otaczającej atmosfery szkodliwych związków, takich jak tlenki azotu. To pierwsze działanie może poprawić trwałość i estetykę powierzchni, drugie ma oczywisty walor pro-ekologiczny; jedno i drugie zaś dobrze wpisuje się w zasady zrównoważonego rozwoju w budownictwie.

Wprowadzanie fotokatalizatorów do materiałów budowlanych jest przedmiotem badań w wielu ośrodkach, dotyczy to jednak w ogromnej większości kompozytów cementowych. Głównym powodem jest ukierunkowanie modyfikacji na zewnętrzne powierzchnie budowli, z uwagi na dostępność niezbędnego do fotokatalizy promieniowania ultrafioletowego. Autorka postawiła hipotezę, że odpowiedni dobór i modyfikacja samego fotokatalizatora może pozwolić na jego skuteczne działanie także pod wpływem światła widzialnego. Tym samym można by nadawać opisane powyżej korzystne właściwości także materiałom stosowanym we wnętrzach pomieszczeń, takim jak gips budowlany. Wykazanie takiej możliwości oznaczałoby bardzo istotny postęp w zakresie praktycznego wykorzystania fotokatalizy w budownictwie.

Stopień rozpoznania modyfikacji tworzyw gipsowych fotokatalizatorami w literaturze światowej jest bardzo niewielki. Tymczasem, jak trafnie zauważa Autorka na str. 11, „taki dodatkowy składnik mieszanki mineralnej wymaga zawsze szczegółowego rozpatrzenia, nie tylko pod względem działania oczyszczającego, ale przede wszystkim wzajemnej kompatybilności składników”. Potrzeba prowadzenia w tym obszarze studiów i ich doświadczalnej weryfikacji jest więc niewątpliwa.

Celem pracy było określenie wpływu fotokatalizatora na parametry użytkowe, wśród których należy umieścić zdolność do samooczyszczania powierzchni i usuwania z atmosfery tlenków azotu, oraz cechy mechaniczne i fizykochemiczne wyrobów gipsowych. Autorka sformułowała tezę rozprawy, dotyczącą możliwości otrzymania modyfikowanych materiałów gipsowych odznaczających się zarówno aktywnością fotokatalityczną, jak i odpowiednimi właściwościami technicznymi.

Tak ujęty zakres pracy i podjęty w niej problem naukowy uważam za odpowiednie w odniesieniu do rozprawy doktorskiej. Ich oryginalność wykazano przekonująco w przedstawionym w pracy obszernym studium literaturowym.

W rozprawie można wyróżnić dwie zasadnicze części, studialną (do rozdziału 4 włącznie) i eksperymentalną (od rozdziału 5). Pomiędzy obiema częściami umieszczono krótki rozdział, w którym opisano genezę i sformułowano tezę pracy oraz wynikający z niej cel i zakres badań. Całość wieńczy rozdział zawierający uporządkowane wnioski. W osobnym punkcie Autorka przedstawiła dalsze zamierzenia badawcze, związane z tematyką rozprawy.

W części studialnej Autorka przedstawiła pokrótce problematykę zrównoważonego rozwoju w budownictwie, opisała zjawisko fotokatalizy, scharakteryzowała gips jako materiał budowlany i przedstawiła możliwości jego modyfikacji przy użyciu zbrojenia rozproszonego oraz domieszek upłynniających. Analizując aktualny stan wiedzy i techniki w rozpatrywanym obszarze, sformułowała program badawczy, który w postaci trzech „bloków badawczych” został opisany w pierwszym rozdziale części badawczej rozprawy.

Część badawcza zawiera opis przeprowadzonych badań w logicznym układzie: plan badawczy – materiały i metody – wyniki i ich analiza – wnioski. Oznaczano zbiór właściwości technicznych, charakteryzujących materiały gipsowe ze szczególnym uwzględnieniem skuteczności modyfikacji fotokatalizatorami oraz wpływu tej modyfikacji na cechy techniczne.

Powyższy układ opracowania uważam generalnie za poprawny i logiczny. Co prawda, rozdział zawierający genezę, cele i zakres pracy oczekiwany jest zwykle na początku, nie zaś w połowie rozprawy, rozumiem jednak intencję Autorki, która w ten sposób przekonująco wykazała, że owe cele i zakres wynikają logicznie z wcześniej przedstawionej analizy.

4. Ogólna ocena pracy, w tym metodyki badawczej i poprawności wnioskowania

Autorka pracy w sposób kompetentny dokonała analizy aktualnego stanu wiedzy i techniki w zakresie wykorzystania zjawiska fotokatalizy w budownictwie. Wyniki tej analizy pozwoliły na sformułowanie zagadnienia badawczego o dużych walorach naukowych i inżynierskich. Następnie Autorka przeprowadziła obszerny program badawczy, którego poszczególne etapy ułożyły się w logiczny ciąg. Zastosowane podejście pozwoliło na uzyskanie satysfakcjonujących i użytecznych z praktycznego punktu widzenia rezultatów.

Wykazanie prawdziwości postawionej w rozprawie tezy o możliwości skutecznej modyfikacji tworzyw gipsowych fotokatalizatorami uważam za wartościowe osiągnięcie badawcze, posiadające zarazem duży potencjał praktyczny.

Metody i techniki badawcze, zastosowane w trakcie realizacji programu badawczego, obejmowały zarówno typowe oznaczenia właściwości materiałów budowlanych (badanie konsystencji, czasu wiązania, wytrzymałości, przyczepności do różnych podłoży, skurczu itp.), jak i narzędzia bardziej zaawansowane, takie jak skaningowa mikroskopia elektronowa, dyfraktometria rentgenowska czy spektrofotometria UV-VIS. Ze szczególnym uznaniem należy podkreślić zaprojektowanie i wykorzystanie w programie badawczym specjalnej instalacji do oznaczania stopnia usunięcia z atmosfery tlenków azotu (NO_x). Dobór metod badawczych uważam za odpowiedni do zadania badawczego.

Przedstawione w rozprawie wnioski uważam generalnie za poprawne i zdyscyplinowane pod względem logicznym. Wnioski zawarte w końcowym rozdziale rozprawy zostały sformułowane w sposób przekonujący, dobrze porządkując obfity zbiór wyników i analiz cząstkowych. Wnioski te są istotne nie tylko z poznawczego, ale także praktycznego – inżynierskiego punktu widzenia. Wyniki i wnioski z rozprawy odnoszą się do projektowania, wytwarzania i stosowania w budownictwie wyrobów gipsowych o szczególnych właściwościach, to znaczy zdolnych – dzięki odpowiedniej modyfikacji materiałowej – do fotokatalitycznego usuwania tlenków azotu z atmosfery oraz do samooczyszczania własnej powierzchni. Uważam to za wartościowe osiągnięcie, zwłaszcza w kontekście zasad zrównoważonego rozwoju, i spodziewam się, że ten kierunek dociekań będzie przez Autorkę kontynuowany.

Podsumowując tę część recenzji, stwierdzam, że Autorka wykazała się umiejętnością formułowania problemu naukowego, samodzielnego planowania i prowadzenia prac badawczych, analizy wyników prowadzącej do sformułowania przekonujących wniosków oraz prezentacji rezultatów.

Ogólnie rozprawę doktorską Pani dr inż. Kamili Zając oceniam więc pozytywnie. W następnym punkcie opinii przedstawiam natomiast szczegółowe uwagi krytyczne i dyskusyjne, które nasuwają się podczas lektury pracy.

5. Uwagi krytyczne

1. Tytuł pracy nie w pełni odpowiada jej treści. Pominięcie aspektu skuteczności fotokatalizy i skupienie się na parametrach mechanicznych niepotrzebnie umniejsza zawartość rozprawy i nie daje potencjalnemu czytelnikowi wystarczająco jasnego wskazania co do treści.
2. Moje podstawowe zastrzeżenie do zaprezentowanych badań wynika z obecnej w rozprawie niekonsekwencji. Jak zauważa sama Autorka, tworzywa gipsowe są z reguły przeznaczone do zastosowań wewnątrz pomieszczeń. Dlatego jednym z fundamentalnych założeń pracy, uzasadniającym w znacznej mierze celowość jej podjęcia, była hipoteza o możliwości zachodzenia skutecznej fotokatalizy pod wpływem światła widzialnego, a nie tylko promieniowania UV. Tymczasem światło widzialne wykorzystano w badaniach zdolności do samooczyszczania powierzchni, natomiast usuwanie tlenków azotu badano wyłącznie w warunkach działania UV. Osłabia to praktyczne znaczenie sformułowanych w rozprawie wniosków, na przykład bardzo istotnego wniosku nr 3 ze str. 176; nie zostało też przez Autorkę uzasadnione ani skomentowane.

3. Za niedoskonałość pracy uważam brak wykorzystania jakichkolwiek narzędzi statystycznych. Minimum, którego można by oczekiwać, byłoby podanie choćby odchyłek standardowych przy wartościach średnich.
4. Wątpliwości budzą fotografie 11.1 i 13.3, przedstawiające powierzchnie próbek przed i po nałożeniu na nie barwnika oraz po okresie, w którym oczekiwane jest ich fotokatalityczne samooczyszczenie. Z danych podanych w odpowiednich tablicach (np. tabl. 11.3 i 11.4) wynika, że osiągnięto bardzo wysoki stopień usunięcia barwnika, przekraczający 80, a niekiedy 90%. Jednak przywołane wyżej fotografie ukazują wyraźnie, że powierzchnie próbek po samooczyszczeniu w najmniejszym stopniu nie przypominają wyglądem powierzchni wyjściowych, co podaje w wątpliwość estetyczny efekt zabiegu.
5. Wątpliwości budzi także interpretacja wyników badań przyczepności. Skoro zniszczenie było zawsze kohezyjne, to oznaczoną właściwością jest wytrzymałość na rozciąganie, a o przyczepności można powiedzieć jedynie, że jest większa niż powyższa wartość. To istotna informacja, ale wnioskowanie na jej podstawie o charakterze zmian przyczepności, jak to robi Autorka na str. 134, jest nieuprawnione. Ponadto, podawanie wartości tej cechy z dokładnością do trzech miejsc po przecinku nie ma sensu fizycznego.
6. Rozprawa zawiera pewne błędy terminologiczne. Poniżej wybrane przykłady:
 - niepoprawnie używane jest pojęcie matrycy. Matryca to stwardniałe spoiwo; kompozyt budowlany składa się z matrycy (np. stwardniałego zączynu gipsowego) i inkluzji, czyli wypełniacza (np. piasku, żwiru itp.). Zatem w przypadku badań zączynu gipsowego, który zawiera wyłącznie spoiwo gipsowe, można mówić o dodaniu fotokatalizatora do matrycy, ale w przypadku zaprawy tynkarskiej jest to niepoprawne i mylące;
 - pojęcie „stosunku wodno-tynkowego” nie jest znane w budownictwie. Zawartość wody w mieszance odnosi się zawsze do spoiwa, w tym przypadku – gipsu;
 - występujące w rozprawie (np. na str. 71) stwierdzenie, że materiał jest „zharmonizowany” z normą, jest niezrozumiałe. Określenie „zharmonizowana” dotyczy niektórych Norm Europejskich i oznacza, że dany dokument spełnia specyficzne wymagania Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego. Producent materiału może zadeklarować, że jest on zgodny z wymaganiami normy zharmonizowanej, ale nie oznacza to „zharmonizowania” materiału;
 - „rozkrój” próbki występuje zamiast przekroju;
 - „charakter rozerwania” zamiast typu zniszczenia.
7. W trakcie lektury pracy odczuwa się niekiedy niedosyt informacji lub wyjaśnień. I tak:
 - wiązanie spoiwa gipsowego to proces kilkuetapowy, w którym kluczową rolę odgrywają różnice rozpuszczalności hydratów siarczanu(VI) wapnia o różnym stopniu uwodnienia.

Tymczasem proces ten przedstawiono w jednym akapicie (na str. 44), uwzględniając jedynie reakcję hydratacji, która jest przecież tylko jednym z etapów wiązania, i zwykle to nie ona decyduje o szybkości całego procesu. Skoro gips i jego modyfikacja jest przedmiotem rozprawy, to należało temu zagadnieniu poświęcić nieco więcej miejsca;

- w rozdz. 2.1 Autorka klarownie opisała przebieg fotokatalizy, jednak tylko w odniesieniu do samooczyszczania powierzchni materiału. Nigdzie w pracy nie omówiono natomiast mechanizmu fotokatalitycznego oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Jakie są końcowe produkty tego oczyszczania? Skoro fotokataliza wiąże się z zaawansowanym utlenianiem, do jakiej postaci utleniają się te tlenki?
 - brakuje w pracy uzasadnienia, dlaczego do modyfikacji dwutlenku tytanu zastosowano akurat węgiel i azot. Czy wynikało to z przewidywanej efektywności modyfikacji, czy z przyczyn technologicznych?
 - dlaczego do przygotowywania próbek używano wody dejonizowanej, a nie wodociągowej, zgodnie z PN-EN 1008?
8. W niektórych przypadkach dobór cytowanej literatury budzi pewne wątpliwości, np. brak przywołania fundamentalnych prac Z. Giergiczego przy omawianiu popiołów lotnych jako składników betonu (str. 18-19) czy artykułów W. Jackiewicz-Rek przy zastosowaniu TiO_2 jako fotokatalizatora w betonach cementowych (str. 32-34). Za niedoskonałość redakcyjną uważam też przedstawienie bibliografii w kolejności występowania pozycji literaturowych w tekście, zamiast uporządkowania alfabetycznego, zwykle stosowanego przy tak dużej liczbie odnośników
9. Ostatnia uwaga ma charakter pozamerytoryczny, jednak w trosce o jakość przyszłych publikacji Autorki oraz z szacunku dla języka ojczystego recenzent czuje się zmuszony zwrócić uwagę na popełniane przez Autorkę w rozprawie dwa, niestety coraz bardziej powszechne, błędy językowe. Po pierwsze „dedykowanie” materiałów, procesów do czegoś; w języku polskim dedykować można komuś swoje dzieło – Autorka uczyniła to bardzo pięknie na str. 2 rozprawy. Natomiast materiały mogą być jedynie przeznaczone do czegoś, nie dedykowane do czegoś. Po drugie, redundantne używanie czasownika posiłkowego „być” z narzędnikiem, czyli „urządzenie wydaje się być przydatnym” zamiast poprawnego „wydaje się przydatne”.

Przedstawione powyżej uwagi nie zmieniają mojej generalnie pozytywnej opinii o rozprawie doktorskiej P. dr inż. Kamili Zajac. Ich główną intencją była pomoc w doskonaleniu warsztatu naukowego i publikacyjnego Autorki, której dalsza ścieżka kariery zawodowej będzie, jak mam nadzieję, związana z podjętą w rozprawie tematyką.

6. Podsumowanie i wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska P. dr inż. Kamili Zając pt. „Wpływ własności fizykochemicznych fotokatalizatorów na bazie TiO_2 na parametry mechaniczne modyfikowanych gipsów” stanowi, moim zdaniem, wartościowe osiągnięcie naukowo-badawcze w dziedzinie inżynierii materiałów budowlanych, o istotnym i wyraźnie zaakcentowanym znaczeniu praktycznym.

Autorka sformułowała oryginalny problem naukowy i przedstawiła jego rozwiązanie. Wykazała się odpowiednią wiedzą teoretyczną z zakresu inżynierii materiałów budowlanych, a także umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych. Przeprowadzona analiza wyników badań jest zasadniczo prawidłowa i przekonująca, a wyciągnięte na jej podstawie wnioski zostały sformułowane poprawnie i potwierdzają osiągnięcie sformułowanego w pracy celu.

Zgodnie z Ustawą o tytule i stopniach naukowych z 14 marca 2003 r. (art. 13.1) rozprawa doktorska powinna **stanović oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**, oraz **wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną** kandydata w danej dyscyplinie naukowej, a także **umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**. Stwierdzam, że w rozpatrywanym przypadku wymagania Ustawy zostały spełnione i wnoszę o dopuszczenie P. dr inż. Kamili Zając do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

