

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Szkoła Doktorska Politechniki Poznańskiej
Dyscyplina naukowa: nauki chemiczne



ROZPRAWA DOKTORSKA

*Projektowanie funkcjonalnych nano- i mikromateriałów
o właściwościach fotokatalitycznych i przeciwdrobnoustrojowych*

*Design of functional nano- and micromaterials
with photocatalytic and antimicrobial properties*

mgr inż. Patryk Jędrzejczak

Promotor: dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP

Poznań 2025



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego OPUS
pt. *Projektowanie kompozytów cementowych domieszkowanych nano- i mikromateriałami
funkcjonalnymi o właściwościach fotokatalitycznych i przeciwdrobnoustrojowych*
(nr 2019/35/B/ST8/02535), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki



NARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ



Dodatkowo, praca została częściowo zrealizowana podczas 3-miesięcznego stażu naukowego w Czech Technical University in Prague, w ramach wsparcia z Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA) – program *STER Towards Internationalization of Poznan University of Technology Doctoral School (2022–2024)*, a także Agencji Grantowej Czech Technical University in Prague – projekt nr SGS23/149/OHK1/3T/11



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Praca została także częściowo wsparta w ramach środków przyznanych na działania statutowe Politechniki Poznańskiej dla Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej

What we know is a drop, what we don't know is an ocean

Isaac Newton

Serdeczne podziękowania kieruję do mojego Promotora,
Pana **dr. hab. inż. Łukasza Kłapiszewskiego, prof. PP**,
za nieocenione wsparcie naukowe, cierpliwe przewodnictwo oraz inspirującą współpracę
na każdym etapie realizacji rozprawy doktorskiej.

Dziękuję również wszystkim Pracownikom Instytutu Budownictwa,
a w szczególności Pani **dr. hab. inż. Agnieszce Ślosarczyk, prof. PP, Izie, Marii, Marcie**
oraz **Vitaliemu** za okazaną pomoc, życzliwość i codzienne wsparcie.

Dziękuję także Panu **dr. hab. inż. Marcinowi Janczarkowi**,
za merytoryczne wsparcie i cenne wskazówki w zakresie badań fotokatalitycznych,
a także za życzliwość i gotowość do dzielenia się wiedzą.

Słowa wdzięczności kieruję również do Pana Rektora
prof. dr. hab. inż. Teofila Jesionowskiego, czł. koresp. PAN
oraz do **Pracowników i Doktorantów** – byłych i obecnych – zespołu przez Niego
kierowanego, za wszelką pomoc, życzliwość, dobrą atmosferę i motywujące słowa.

Szczególne podziękowania składam **dr. inż. Adamowi Kubiakowi**
za nieocenioną pomoc merytoryczną, liczne inspirujące rozmowy naukowe oraz...
wspólne narzekanie, które jak się okazuje, bywa bezcenne.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do Pana **profesora Roberta Černý'ego**
oraz Jego zespołu z **Czech Technical University in Prague**,
za możliwość odbycia stażu naukowego i wielką otwartość, z jaką zastałem przyjęty.

Dziękuję również wszystkim **Współautorom** publikacji naukowych, za możliwość wspólnej
realizacji badań i wartościową współpracę.

Na koniec, ale nade wszystko,
z całego serca dziękuję moim **Najbliższym**,
przede wszystkim **Rodzicom, siostrze Darii** oraz **bratu Erykowi**,
za nieustanne wsparcie, cierpliwość, wyrozumiałość i wiarę we mnie, zwłaszcza wtedy,
gdy jej najbardziej potrzebowałem.

SPIS TREŚCI

1. Wykaz skrótów i oznaczeń.....	7
2. Streszczenie	12
3. Abstract	14
4. Wprowadzenie literaturowe	16
4.1. Tlenek tytanu(IV) – fotokatalizator o szerokim zakresie zastosowań	16
4.1.1. TiO_2 – informacje ogólne	16
4.1.2. Tlenek tytanu(IV) – proces fotokatalizy	18
4.1.3. Modyfikowane TiO_2 – skuteczna strategia przewyższania ograniczeń	19
4.1.4. Właściwości superhydrofilowe tlenku tytanu(IV)	23
4.1.5. Bezpieczeństwo i wyzwania związane z zastosowaniem nanometrycznego TiO_2	25
4.2. Lignina – niedoceniony biopolimer o ogromnym potencjale	26
4.3. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe – synergia cech organicznych i nieorganicznych	30
4.3.1. Definicja, klasyfikacja i właściwości materiałów hybrydowych	30
4.3.2. Materiały hybrydowe zawierające ligninę	31
4.4. Kompozyty cementowe w zrównoważonym budownictwie	33
4.4.1. Informacje ogólne o kompozytach cementowych	33
4.4.2. Kompozyty cementowe wykazujące właściwości fotokatalityczne	36
4.4.3. Lignina jako składnik kompozytów cementowych.....	38
5. Motywacja	42
6. Cel i zakres pracy	43
7. Wykaz artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej	45
8. Osiągnięcia badawcze na podstawie opublikowanych prac	47
8.1. Wprowadzenie	47
8.2. Omówienie wyników zaprezentowanych w pracach [A1] oraz [A2].....	48
8.3. Omówienie pracy przeglądowej [A3].....	61
8.4. Omówienie wyników przedstawionych w pracach [A4] oraz [A5]	63
8.5. Omówienie wyników stanowiących podstawę prac [A6] oraz [A7]	73
9. Podsumowanie i wnioski	79
10. Literatura.....	81
11. Dorobek naukowy	93
11.1. Dane personalne i teleadresowe	93
11.2. Przebieg wykształcenia	93
11.3. Doświadczenie zawodowe	93

11.4. Publikacje naukowe.....	94
11.5. Rozdziały w monografiach naukowych	95
11.6. Konferencje naukowe o zasięgu krajowym i międzynarodowym.....	96
11.7. Udział w projektach naukowych	97
11.8. Odbyte staże naukowe.....	97
11.9. Uzyskane nagrody i wyróżnienia	98
11.10. Dane naukometryczne – podsumowanie	98
ZAŁĄCZNIKI.....	99

1. Wykaz skrótów i oznaczeń

-	w badaniu czystości mikrobiologicznej oznacza brak wzrostu mikroorganizmów
+	w badaniu czystości mikrobiologicznej oznacza umiarkowany wzrost mikroorganizmów
++	w badaniu czystości mikrobiologicznej oznacza wyraźny wzrost mikroorganizmów
+/-	w badaniu czystości mikrobiologicznej oznacza nieznaczny wzrost mikroorganizmów
$\cdot\text{O}_2^-$	anionorodnik ponadtlenkowy
$\cdot\text{OH}$	rodnik hydroksylowy
Ψ	całkowita porowatość otwarta
4-CP	4-chlorofenol
AN	TiO ₂ o krystalograficznej formie anatazu, zakupiony w firmie Sigma-Aldrich (aktualnie Merck Group)
ANM	komercyjny TiO ₂ oznaczany symbolem AN zmodyfikowany węglem
ANM-L_(10:1)	materiał hybrydowy ANM-lignina kraft o stosunku wagowym ANM do ligniny 10:1
ANM-L_(5:1)	materiał hybrydowy ANM-lignina kraft o stosunku wagowym ANM do ligniny 5:1
ANM-L_(2:1)	materiał hybrydowy ANM-lignina kraft o stosunku wagowym ANM do ligniny 2:1
C-H	oznaczenie wodorotlenku wapnia w matrycy cementowej
C-S-H	oznaczenie uwodnionego krzemianu wapnia w matrycy cementowej
C-TiO ₂	tlenek tytanu(IV) modyfikowany węglem
C-TiO ₂ -lignina	układ hybrydowy TiO ₂ modyfikowany węglem-lignina kraft
C/C ₀	stężenie względne zanieczyszczenia w procesie degradacji, określane jako stężenie w danym momencie do stężenia początkowego

CEM lub CEM_REF	kompozyty cementowe nie zawierające domieszki, próbki referencyjne
CEM_X	kompozyty cementowe z domieszką, gdzie symbol „X” oznacza zastosowaną domieszkę
CEM_X 1,5 lub CEM_X_1,5	kompozyt cementowy zawierający 1,5% wag. domieszki „X” w stosunku do masy cementu
CEM_X 1,0 lub CEM_X_1,0	kompozyt cementowy zawierający 1,0% wag. domieszki „X” w stosunku do masy cementu
CEM_X 0,5 lub CEM_X_0,5	kompozyt cementowy zawierający 0,5% wag. domieszki „X” w stosunku do masy cementu
dE*ab	miara różnicy barwy obliczana jako odległość euklidesowa w przestrzeni barw <i>CIE L*a*b*</i>
DoE	metoda planowania eksperymentu (z ang. <i>Design of Experiments</i>)
e ⁻	elektron
e ⁻ /h ⁺	para elektron-dziura
EP601	żywica epoksydowa Epidian [®] 601
EP601 + PAC	próbka referencyjna kompozytu polimerowego żywicy epoksydowej EP601, bez napelniacza
EP601 + PAC + Y	kompozyt polimerowy żywicy epoksydowej Epidian [®] 601 i utwardzacza PAC [®] , symbol „Y” oznacza zastosowany napelniacz
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (z ang. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
G	ugrupowanie guajakolowe w strukturze ligniny
h ⁺	dziura elektronowa
H	ugrupowanie <i>p</i> -hydroksyfenylowe w strukturze ligniny
k ₁	stała szybkości reakcji pierwszego rzędu
L lub LK	lignina kraft
LDPE	polietylen o niskiej gęstości (z ang. <i>low-density polyethylene</i>)
LDPE/X_10	kompozyt polimerowy LDPE zawierający napelniacz „X” w ilości 10% wag.

LDPE/X_5	kompozyt polimerowy LDPE zawierający napelniaz „X” w ilości 5% wag.
MIP	porozymetria rtęciowa (z ang. <i>mercury intrusion porosimetry</i>)
OD 600	absorbancja (gęstość optyczna) przy długości fali 600 nm, stosowana do oceny wzrostu bakterii
PAC [®]	utwardzacz do żywicy epoksydowej
PE-g-MAH	kompatybilizator do kompozytu LDPE w postaci kopolimeru polietylenu z bezwodnikiem maleinowym otrzymanym metodą szczepienia
P25	tlenek tytanu(IV) o nazwie handlowej Aeroxide [®] P25, w skład którego wchodził zarówno anataz, jak i rutyl
P25M	komercyjny TiO ₂ oznaczany symbolem P25 zmodyfikowany węglem
potencjał ζ	potencjał elektrokinetyczny (dzeta)
RdH	komercyjny anataz o wysokim stopniu krystaliczności, zakupiony w firmie Honeywell (wcześniej znanej pod nazwą Riedel-de Haën)
S	ugrupowanie syryngylowe w strukturze ligniny
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. <i>scanning electron microscopy</i>)
TGA	analiza termogravimetryczna (z ang. <i>thermogravimetric analysis</i>)
TiO ₂ -SiO ₂	układ tlenkowy TiO ₂ -SiO ₂ o stosunku wagowym tlenków 1:1
TiO ₂ (A)	napelniaz do żywicy epoksydowej w postaci TiO ₂ zsyntezowanego z siarczanu tytanylu
TiO ₂ (A)-L (5:1)	materiał hybrydowy TiO ₂ (A)-lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ (A) do ligniny 5:1
TiO ₂ (A)-L (1:1)	materiał hybrydowy TiO ₂ (A)-lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ (A) do ligniny 1:1
TiO ₂ (A)-L (1:5)	materiał hybrydowy TiO ₂ (A)-lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ (A) do ligniny 1:5
TiO ₂ (B)	napelniaz do żywicy epoksydowej w postaci komercyjnego anatazu

TiO ₂ (B)-L (5:1)	materiał hybrydowy TiO ₂ (B)-lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ (B) do ligniny 5:1
TiO ₂ (B)-L (1:1)	materiał hybrydowy TiO ₂ (B)-lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ (B) do ligniny 1:1
TiO ₂ (B)-L (1:5)	materiał hybrydowy TiO ₂ (B)-lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ (B) do ligniny 1:5
TiSi	układ tlenkowy TiO ₂ -SiO ₂ o stosunku wagowym tlenków 1:1
TiSi-L	materiał hybrydowy TiO ₂ -SiO ₂ -lignina kraft
TiSi-L(5:1)	materiał hybrydowy TiO ₂ -SiO ₂ /lignina kraft o stosunku wagowym układu tlenkowego do ligniny 5:1
TiSi-L(1:1)	materiał hybrydowy TiO ₂ -SiO ₂ /lignina kraft o stosunku wagowym układu tlenkowego do ligniny 1:1
TiSi-L(1:5)	materiał hybrydowy TiO ₂ -SiO ₂ /lignina kraft o stosunku wagowym układu tlenkowego do ligniny 1:5
TL(5-1)	napelniazacz do kompozytu LDPE w postaci materiału hybrydowego TiO ₂ /lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ do ligniny 5:1
TL(1-1)	napelniazacz do kompozytu LDPE w postaci materiału hybrydowego TiO ₂ /lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ do ligniny 1:1
TL(1-5)	napelniazacz do kompozytu LDPE w postaci materiału hybrydowego TiO ₂ /lignina kraft o stosunku wagowym TiO ₂ do ligniny 1:5
TP	komercyjny TiO ₂ , pokryty powierzchniowo związkami glinu i modyfikowany hydrofilowymi związkami organicznymi, wykorzystywany jako biały pigment o nazwie handlowej TYTANPOL [®] R-001
TS	TiO ₂ zsyntezowany w laboratorium z siarczanu tytanu
TSM	TiO ₂ zsyntezowany z siarczanu tytanu (TS) zmodyfikowany węglem
TSM-L_(10:1)	materiał hybrydowy TSM-lignina kraft o stosunku wagowym TSM do ligniny 10:1
TSM-L_(5:1)	materiał hybrydowy TSM-lignina kraft o stosunku wagowym TSM do ligniny 5:1

TSM-L_(2:1)	materiał hybrydowy TSM-lignina kraft o stosunku wagowym TSM do ligniny 2:1
TT	TiO ₂ zsyntezowany w laboratorium z izopropanolanu tytanu(IV)
TTM	TiO ₂ zsyntezowany z izopropanolanu tytanu(IV) (TT) zmodyfikowany węglem
UV	ultrafiolet (z ang. <i>ultraviolet</i>)

2. Streszczenie

Rosnąca świadomość społeczna w zakresie ochrony środowiska przyczynia się do wzrostu zainteresowania nowymi technologiami i zrównoważonymi rozwiązaniami, które umożliwiają ograniczenie stężenia zanieczyszczeń w ekosystemach. Jedną z branż szczególnie odpowiedzialnych za generowanie znacznych ilości zanieczyszczeń jest sektor budowlany. Przemysł ten, ze względu na skalę zużycia surowców, emisję ditlenku węgla oraz produkcję odpadów, stoi przed wyzwaniem ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko. W odpowiedzi na te wyzwania branża budowlana coraz częściej sięga po innowacyjne podejścia, w tym rozwiązania oparte na nanotechnologii. Zastosowanie nano- i mikromateriałów w produkcji zapraw cementowych otwiera nowe możliwości w zakresie modyfikacji ich właściwości. Wprowadzenie tego typu domieszek pozwala nie tylko na poprawę parametrów użytkowych kompozytów, takich jak wytrzymałość mechaniczna, urabialność czy trwałość, ale również umożliwia nadanie materiałom zupełnie nowych funkcji. Do najważniejszych z nich należą: zdolność do samooczyszczania powierzchni, usuwania zanieczyszczeń obecnych w powietrzu i wodzie oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Rozwiązania te mają potencjał do szerokiego zastosowania w przestrzeni publicznej, przyczyniając się do poprawy jakości życia oraz wspierając realizację idei zrównoważonego rozwoju w budownictwie.

Nadrzędnym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie oraz otrzymanie materiałów hybrydowych TiO_2 /lignina oraz zastosowanie tychże układów jako domieszek do zapraw cementowych lub wypełniaczy do kompozytów polimerowych, z myślą o rozwoju badań w zakresie szeroko rozumianej chemii budowlanej. Pierwszy etap badań koncentrował się na wytypowaniu najbardziej odpowiedniego rodzaju tlenku tytanu(IV), który w niezmodyfikowanej postaci wykazuje obiecujące właściwości fotokatalityczne oraz korzystny wpływ na właściwości użytkowe kompozytów cementowych. Jednak TiO_2 w formie pierwotnej cechuje się głównie aktywnością w zakresie promieniowania ultrafioletowego, które stanowi jedynie około 5% promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi. Z związku z tym podjęto próbę jego modyfikacji z wykorzystaniem węgla, którego źródłem był glikol etylenowy. Otrzymany w ten sposób materiał wykazywał aktywność zarówno w świetle widzialnym, jak i pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, a jego właściwości fotokatalityczne uległy wzmocnieniu. Po wprowadzeniu zmodyfikowanego TiO_2 do zaprawy cementowej uzyskano kompozyt o rozszerzonych

funkcjonalnościach, tj.: (i) zdolności do degradacji zanieczyszczeń, zarówno w obecności światła widzialnego, jak i promieniowania ultrafioletowego, (ii) podwyższonej czystości mikrobiologicznej oraz (iii) zwiększonej wytrzymałości mechanicznej. Niemniej jednak relatywnie rozwinięta powierzchnia właściwa TiO_2 , sprzyjała adsorpcji cząsteczek wody, co negatywnie wpływało na urabialność zaprawy cementowej. Dodatkowo, obserwowano tendencję cząstek tlenku do agregacji i aglomeracji w matrycy cementowej, a powstałe skupiska stanowiły lokalne defekty strukturalne, obniżające właściwości mechaniczne kompozytu.

W związku z ograniczeniami wynikającymi ze stosowania samego TiO_2 , w kolejnym etapie badań podjęto próbę wytworzenia materiałów hybrydowych, w których komponent nieorganiczny stanowił tlenek tytanu(IV) (w formie pierwotnej, zmodyfikowanej węglem lub jako element układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), natomiast część organiczną tworzyła lignina kraft. Wybór tego biopolimeru podyktowany był jego dostępnością, jako produktu odpadowego przemysłu celulozowo-papierniczego, zdefiniowanymi właściwościami uplastyczniającymi oraz zdolnością do tworzenia trwałych połączeń z tlenkami nieorganicznymi. Do otrzymania materiałów hybrydowych zastosowano metodę mechaniczną wyróżniającą się brakiem konieczności użycia rozpuszczalników, minimalnym stopniem generowania odpadów, znaczną czystością produktu końcowego oraz stosunkowo niewielkimi kosztami operacyjnymi. Skuteczność wykorzystanej metody potwierdzono między innymi z użyciem analizy widm FTIR, która pozwoliła zaklasyfikować otrzymane układy jako nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe klasy I. W dalszej części badań materiały te wykorzystano jako domieszki do kompozytów cementowych. Oceniono ich wpływ na właściwości świeżej oraz stwardniałej zaprawy, w tym na: urabialność, mikrostrukturę, porowatość oraz wytrzymałość na ściskanie po 3 i 28 dniach hydratacji. Dowiedziono ponadto, że kompozyty zawierające układy hybrydowe TiO_2 /lignina wykazują nie tylko właściwości przeciwdrobnoustrojowe, ale również zdolność do degradacji zanieczyszczeń organicznych.

W toku badań sformułowano również istotny wniosek dotyczący optymalizacji zawartości ligniny w strukturze materiału hybrydowego. Zbyt wysoka jej koncentracja może prowadzić do nadmiernego napowietrzenia zaprawy cementowej podczas mieszania, co z kolei skutkuje zwiększoną porowatością i obniżeniem parametrów wytrzymałościowych kompozytu.

Równolegle wykazano, że otrzymane materiały hybrydowe mogą być z powodzeniem stosowane jako napełniacze do kompozytów polimerowych, zarówno na bazie żywicy epoksydowej, jak i polietylenu o niskiej gęstości, poprawiając ich właściwości użytkowe i środowiskowe. Na podstawie uzyskanych rezultatów sformułowano również wniosek, że obecność ligniny w strukturze materiału hybrydowego sprzyja lepszej dyspersji nanocząstek

TiO₂ w matrycy kompozytu, co przekłada się na bardziej jednorodny rozkład fazy nieorganicznej i może pozytywnie wpływać na właściwości funkcjonalne oraz mechaniczne otrzymanego produktu końcowego.

3. Abstract

Increasing social awareness of environmental issues has led to a growing interest in new technologies and sustainable solutions to reduce the concentration of pollutants in ecosystems. Among the industries that contribute significantly to pollution, the construction sector stands out due to its high consumption of raw materials, carbon dioxide emissions and waste production. As a result, the industry faces an urgent challenge to reduce its environmental impact.

In response, the construction sector is increasingly adopting innovative approaches, including nanotechnology-based solutions. The incorporation of nano- and micromaterials into cement mortar formulations offers new ways to improve material properties. Such additives not only improve key performance parameters – such as mechanical strength, workability and durability – but also introduce entirely new functionalities. Among the most notable are self-cleaning properties, degradation of airborne and waterborne pollutants, and antimicrobial properties. These advances have significant potential for widespread application in public spaces, contributing to improved quality of life while supporting the principles of sustainable development in construction.

The primary objective of this doctoral thesis was to design and synthesize TiO₂/lignin hybrid materials and investigate their application as additives for cement mortars or fillers for polymer composites, with the overarching goal of advancing research in building chemistry. The initial phase of the study focused on identifying the most suitable variant of titanium (IV) oxide, which in its unmodified form shows promising photocatalytic properties and beneficial effects on the performance of cement-based composites. However, unmodified TiO₂ primarily absorbs ultraviolet (UV) radiation, which represents only about 5% of the solar spectrum reaching the Earth's surface. To overcome this limitation, TiO₂ was modified with carbon derived from ethylene glycol to enhance its light absorption properties. The resulting material exhibited photocatalytic activity under both visible and UV light, with improved performance. When incorporated into cement mortar, the modified TiO₂ imparted additional functionalities, including pollutant degradation under a broader spectrum of light, improved microbial resistance and increased mechanical strength. However, the high surface area of TiO₂ facilitated

the adsorption of water molecules, which negatively affected the workability of the cement mix. In addition, the tendency of TiO_2 particles to aggregate within the cement matrix resulted in localized structural defects that compromised the mechanical integrity of the composite.

To overcome these limitations, the study subsequently focused on the development of hybrid materials in which the inorganic component consisted of TiO_2 (either in its pristine form, in a carbon modified state or as part of a TiO_2 - SiO_2 oxide system) while the organic phase consisted of kraft lignin. The choice of lignin was driven by its availability as a by-product of the pulp and paper industry, its defined plasticizing properties and its ability to form stable interactions with inorganic oxides. The hybrid materials were synthesized using a solvent-free mechanical approach that minimized waste generation, ensured high product purity and maintained relatively low operating costs. The effectiveness of this method was confirmed using Fourier transform infrared spectroscopy, which classified the resulting systems as class I inorganic-organic hybrid materials. Subsequently, these materials were introduced as admixtures in cement composites. Their influence on the properties of both fresh and hardened mortars was evaluated, including workability, microstructure, porosity and compressive strength after 3 and 28 days of hydration. The study also showed that cementitious composites containing TiO_2 /lignin hybrids exhibited antimicrobial activity and the ability to degrade organic pollutants.

A critical finding of the study was the optimization of the lignin content in the hybrid material. Excessive lignin concentrations led to increased air entrainment during the mixing process, resulting in higher porosity and a corresponding reduction in mechanical performance.

At the same time, the study found that these hybrid materials could be effectively used as fillers in polymer composites based on both epoxy resin and low-density polyethylene, improving their functional and environmental properties. The results also showed that the presence of lignin in the hybrid material facilitated better dispersion of TiO_2 nanoparticles within the composite matrix, leading to a more homogeneous distribution of the inorganic phase, which in turn improved the functional and mechanical properties of the final product.

4. Wprowadzenie literaturowe

4.1. Tlenek tytanu(IV) – fotokatalizator o szerokim zakresie zastosowań

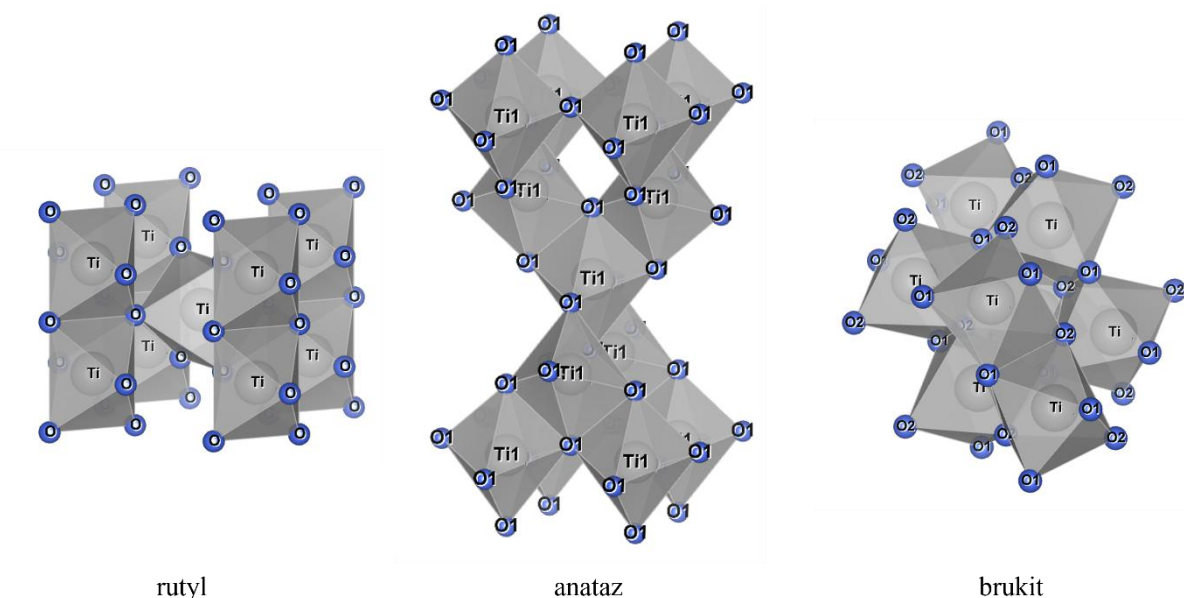
4.1.1. TiO_2 – informacje ogólne

Tlenek tytanu(IV) występuje naturalnie w przyrodzie, a tytan pod względem zasobności stanowi dziewiąty pierwiastek w skorupie ziemskiej [1]. Jest on produkowany w ilości przekraczającej 4 miliony ton rocznie i znajduje liczne zastosowania, m.in.: jako substancja pomocnicza w przemyśle farmaceutycznym, składnik kremów do opalania, biały barwnik w przemyśle tworzyw sztucznych oraz pigment spożywczy (barwnik E171) [1-3]. Oprócz szerokiego zastosowania TiO_2 w przemyśle wyróżnia się on także unikalnymi właściwościami fotokatalitycznymi, które pozwalają na jego wykorzystanie w nowoczesnych rozwiązaniach, takich jak: samoczyszczące materiały budowlane, oczyszczanie wody i ścieków, spalanie gazów oraz katalityczna synteza związków organicznych [3]. Nanometryczne cząstki TiO_2 znalazły również zastosowanie w medycynie, gdzie były testowane jako fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej, w leczeniu nowotworów złośliwych oraz w terapii przeciwdrobnoustrojowej skierowanej przeciwko bakteriom opornym na antybiotyki [2, 4].

Omawiany związek występuje w środowisku w 3 odmianach krystalograficznych, tj.: rutyl, anataz i brukit. Wszystkie te polimorfy składają się z oktaedrów TiO_6 , różniących się jedynie stopniem zniekształcenia tych jednostek oraz sposobem łączenia ich krawędzi i narożników (rys. 1) [3, 5-7]. Spośród nich największą stabilnością charakteryzuje się rutyl, podczas gdy anataz i brukit stanowią fazy metastabilne, które w podwyższonych temperaturach, tj. powyżej 600 °C, przekształcają się nieodwracalnie w rutyl [5, 6, 8]. Właściwości polimorfów TiO_2 są zróżnicowane, przy czym w fotokatalizie najczęściej wykorzystuje się anataz i rutyl [5, 6]. Jednym z kluczowych aspektów stosowania tego materiału jako fotokatalizatora jest jego zdolność do absorpcji promieniowania ultrafioletowego, co determinuje efektywność procesów fotokatalitycznych. W przypadku systemów opartych na energii słonecznej głównym ograniczeniem jest szeroka przerwa energetyczna TiO_2 , wynosząca 3,20 eV dla anatazu i 3,02 eV dla rutylu [5, 6, 9]. W związku z tym, aby aktywować fotokatalizator, na anataz i rutyl musi padać promieniowanie o długości fali odpowiednio 384 nm i 410 nm lub mniejszej [5, 10]. W świetle słonecznym promieniowanie UV stanowi tylko około 5% całkowitej energii docierającej do powierzchni Ziemi [5, 11]. W związku z czym, aby wykorzystać całkowity

potencjał niemodyfikowanego tlenku tytanu(IV) w roli fotokatalizatora, konieczne jest zastosowanie sztucznego źródła promieniowania ultrafioletowego.

Porównując ze sobą rutyl i anataz należy zwrócić uwagę, że bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą charakteryzuje się druga z wymienionych odmian i tym samym posiada ona więcej miejsc aktywnych. Anataz wykazuje ponadto zwiększoną efektywność rozdziału ładunku, co wynika z większej liczby wakansów tlenowych [5, 7]. Powyższe właściwości anatazu, oraz to, że ma większy potencjał napędowy reakcji redoks od rutylu, sprawiają że ta odmiana jest zwykle bardziej aktywna fotokatalitycznie [5-7]. Niemniej jednak najczęściej stosowanym komercyjnie tlenkiem tytanu(IV) jest Evonik P25, stanowiący mieszaninę anatazu i rutylu w stosunku 3:1. Wynika to z faktu, że taka kombinacja faz wykazuje bardzo dobrą aktywność fotokatalityczną, w porównaniu z innymi formami TiO_2 [6]. Dodatek rutylu do anatazu prowadzi do zwiększenia wydajności fotokatalitycznej mieszaniny, co jest spowodowane efektywnym rozdzieleniem ładunków na granicy faz. W efekcie niekorzystny proces rekombinacji par elektron-dziura ulega spowolnieniu [12]. Zespół pod kierownictwem Jiang, na podstawie analizy XRD i TEM, ustalił, że w Evonik P25 rutyl może występować na powierzchni anatazu w formie klastrów lub cienkich warstw. Ponadto, około 15% rutylu tworzy heterozłącze z fazą anatazu [13].



Rys. 1. Struktury polimorficznych odmian tlenku tytanu(IV): rutylu, anatazu i brukitu, na podstawie [1, 3, 6]

Fotokataliza z zastosowaniem TiO_2 może być obecnie wykorzystywana m.in. do usuwania zanieczyszczeń organicznych, takich jak: barwniki, związki fenolowe czy antybiotyki,

w procesach oczyszczania ścieków [4, 14-16] oraz do produkcji wodoru w wyniku fotokatalitycznego rozszczepienia wody [17, 18]. Dodatkowo, procesy fotokatalitycznego utleniania z wykorzystaniem nanocząstek tlenku tytanu(IV) znalazły zastosowanie w oczyszczaniu powietrza z zanieczyszczeń, takich jak lotne związki organiczne i tlenki azotu [1, 9].

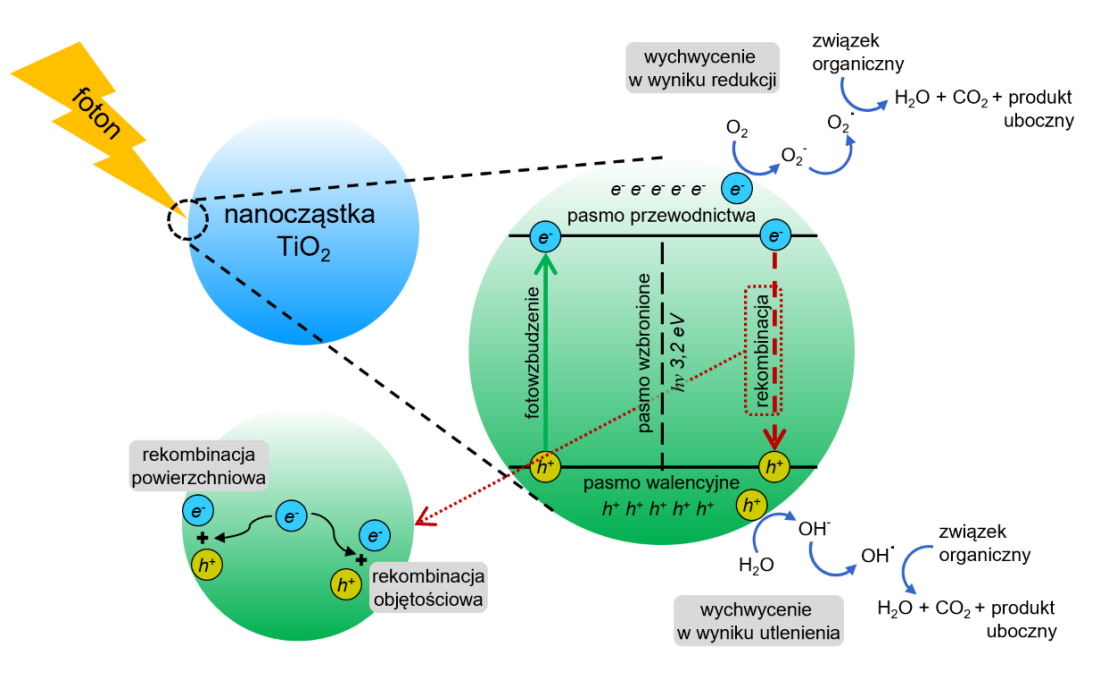
4.1.2. Tlenek tytanu(IV) – proces fotokatalizy

Historycznie, wykorzystanie TiO_2 w fotokatalizie zapoczątkowali Honda i Fujishima, którzy w 1972 roku wykazali możliwość fotokatalitycznego rozszczepienia wody na elektrodzie wykonanej z tego tlenku [17]. Fotokataliza oparta na tlenku tytanu(IV) jest jednym z najbardziej obiecujących procesów wykorzystywanych do degradacji zanieczyszczeń organicznych i innych szkodliwych substancji w środowisku. Dzięki swoim właściwościom półprzewodnikowym TiO_2 może absorbować promieniowanie o odpowiedniej energii, co inicjuje szereg reakcji chemicznych prowadzących do utleniania i redukcji zanieczyszczeń. Proces ten składa się z kilku kluczowych etapów, obejmujących zarówno wzbudzenie elektronów w strukturze półprzewodnika, jak i reakcje zachodzące na jego powierzchni.

Reakcja fotokatalityczna składa się z następujących etapów: (i) wzbudzenie elektronu promieniowaniem o energii równej lub większej od przerwy energetycznej półprzewodnika; (ii) przeniesienie wzbudzonego elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, w wyniku czego powstaje para elektron-dziura (e^-/h^+); (iii) powstałe pary elektron-dziura mogą ulegać rekombinacji lub zostać wychwycone przez defekty strukturalne pełniące funkcję centrów pułapkowych oraz (iv) międzyfazowe przenoszenie ładunków prowadzące do bezpośredniego utleniania lub redukcji zanieczyszczenia albo do wytworzenia reaktywnych utleniaczy, takich jak rodnik hydroksylowy ($\cdot\text{OH}$) czy anionorodnik ponadtlenkowy ($\cdot\text{O}_2^-$). Zanieczyszczenia organiczne utleniają się do tlenku węgla(IV) i wody, jednak gdy nie dochodzi do pełnej mineralizacji, mogą powstawać dodatkowe produkty uboczne [9, 19]. Proces fotokatalityczny przedstawiono w formie schematu na rys. 2.

Natomiast proces fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń organicznych obejmuje następujące etapy: (i) przeniesienie zanieczyszczenia organicznego z fazy ciekłej na powierzchnię TiO_2 ; (ii) adsorpcję zanieczyszczenia na powierzchni tlenku tytanu(IV) aktywowanej fotonem; (iii) reakcję fotokatalityczną na powierzchni TiO_2 ; (iv) desorpcję produktów degradacji zanieczyszczenia organicznego z powierzchni tlenku; (v) przeniesienie

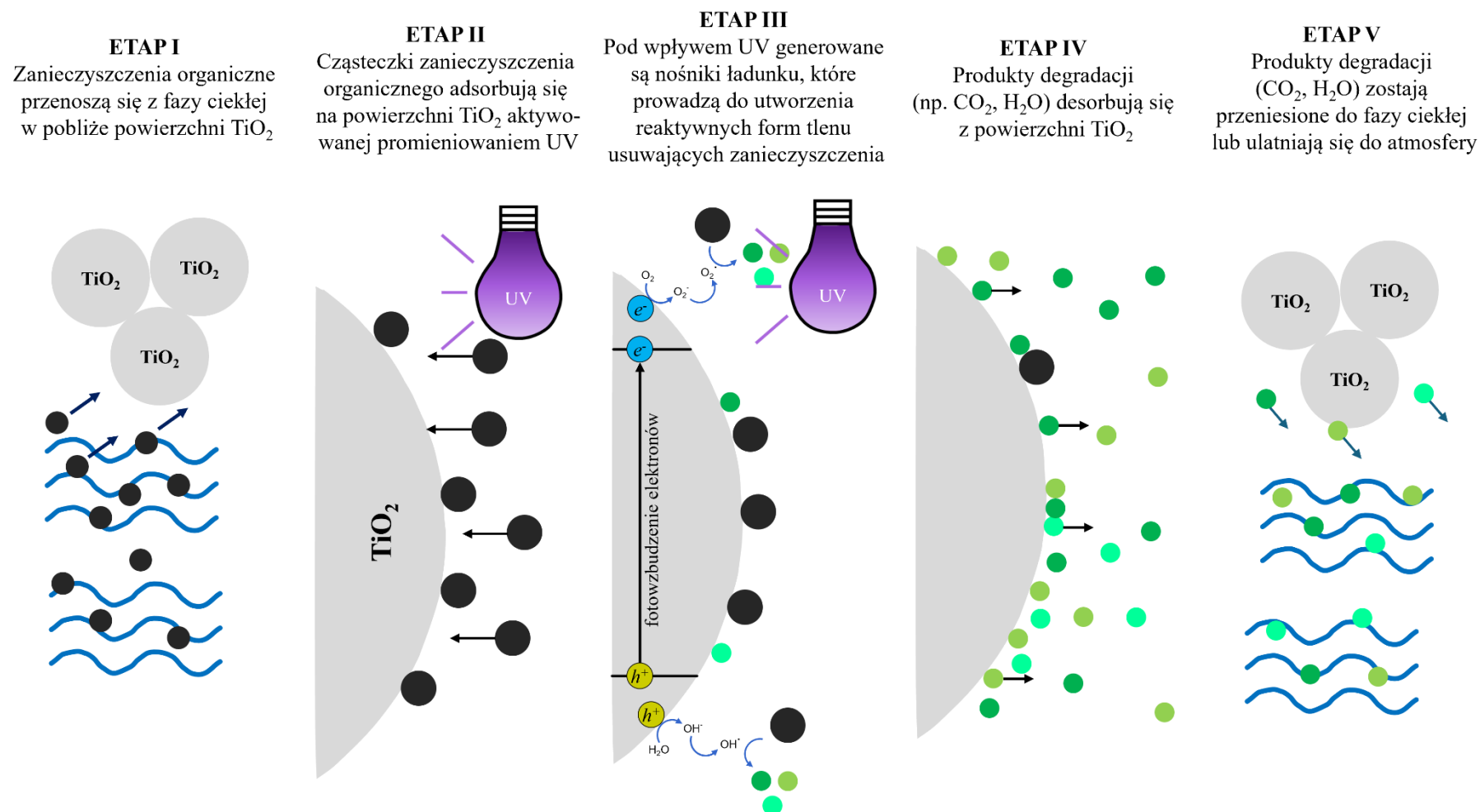
powstałych produktów z granicy faz do fazy ciekłej [15]. Proces fotokatalicznego utleniania zanieczyszczenia organicznego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Schemat procesu fotokatalizy, na podstawie [4, 9]

4.1.3. Modyfikowane TiO_2 – skuteczna strategia przezwycięzania ograniczeń

Tlenek tytanu(IV) jest stosowany jako fotokatalizator ze względu na swój względnie niski koszt, obfitość w skorupie ziemskiej, stabilność termiczną oraz wysoką odporność na działanie czynników chemicznych [10, 11, 20]. Praktyczne zastosowanie pierwotnego TiO_2 w roli fotokatalizatora jest jednak ograniczone ze względu na bardzo szybkie tempo rekombinacji nośników ładunku, tj. elektronów (e^-) i dziur (h^+), generowanych podczas naświetlania promieniowaniem o odpowiedniej długości fali. Proces ten zachodzi w czasie od 10^{-12} do 10^{-11} s, podczas gdy szybkość wychwytywania nośników ładunku na powierzchni oraz ich transferu jest znacznie wolniejsza (od 10^{-7} do 10^{-9} s) [10, 15]. Widoczne jest, że etapami decydującymi o szybkości reakcji są: wychwytywanie ładunku, jego transfer oraz reakcje zachodzące na powierzchni fotokatalizatora. Stąd, aby zwiększyć wydajność fotokatalizy z użyciem TiO_2 , należałoby spowolnić rekombinację nośników ładunku lub zastosować rozwiązania sprzyjające transportowi ładunku do miejsc aktywnych [10].



Rys. 3. Proces degradacji zanieczyszczenia organicznego na fotokatalitycznie aktywnej nanocząstce tlenku tytanu(IV), na podstawie [15]

Kolejnym ograniczeniem w zastosowaniu TiO_2 w fotokatalizie jest jego aktywność w wąskim zakresie promieniowania [10]. Aby zwiększyć wydajność kwantową tlenku tytanu(IV) pod wpływem światła widzialnego, konieczne jest wzmocnienie procesu generowania nośników ładunku indukowanego promieniowaniem oraz poprawa ich separacji. Kluczowe jest przy tym, aby zastosowana modyfikacja TiO_2 umożliwiła skuteczną absorpcję promieniowania widzialnego [9]. Na efektywność fotokatalizy z udziałem TiO_2 wpływają parametry, takie jak: objętość porów, rozmiar cząstek, powierzchnia właściwa, gęstość, faza krystaliczna, struktura porowata oraz wartość pasma wzbronionego. Spośród tych cech jedynie przerwa energetyczna nie może zostać zmodyfikowana poprzez zmianę morfologii w procesie syntezy. Aby zredukować szerokość pasma wzbronionego, konieczne jest przeprowadzenie modyfikacji chemicznych, co pozwala uzyskać materiał wykazujący aktywność fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego [15].

Aby zwiększyć aktywność fotokatalityczną omawianego tlenku, można utworzyć heterozłącze poprzez połączenie TiO_2 z półprzewodnikiem o węższej przerwie energetycznej, lub osadzić kokatalizator, który usprawni proces katalityczny. Kokatalizatory dzieli się na: metale szlachetne, metale nieszlachetne, tlenki i wodorotlenki metali, siarczki i fosforki metali, a także materiały węglowe, takie jak grafen, węglowe kropki kwantowe czy nanorurki węglowe [10]. Oprócz rodzaju kokatalizatora, na wydajność fotokatalizy wpływają również parametry materiału, takie jak: wielkość krystalitów, powierzchnia właściwa, struktura porowata, objętość porów oraz faza krystaliczna [9].

Proces rekombinacji par elektron-dziura można ograniczyć poprzez domieszkowanie TiO_2 odpowiednimi metalami (Ag, Pt, Mn, Cr, Fe, Cu), niemetalami (C, I, S, N) lub ich kompozycjami, a także poprzez hybrydyzację z innym półprzewodnikiem [11, 15, 21]. W wyniku modyfikacji struktury TiO_2 może dojść do zmniejszenia przerwy energetycznej lub pojawienia się stanów pośrednich w paśmie wzbronionym tlenku [11]. Domieszkowanie fotokatalizatora prowadzi do poprawy aktywności fotokatalitycznej, co skutkuje całkowitą degradacją zanieczyszczeń w krótkim czasie, umożliwia ponowne zastosowanie fotokatalizatora, zmniejsza jego zużycie, a także, w przypadku procesów wymagających zastosowania sztucznego źródła promieniowania, redukuje zapotrzebowanie energetyczne [15]. Przykłady modyfikacji wraz z uzyskanymi efektami zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady modyfikacji tlenku tytanu(IV) oraz ich efekty w kontekście poprawy aktywności fotokatalitycznej materiału

l.p.	typ TiO ₂	rodzaj modyfikacji	uzyskany efekt	źródło
1	anataz	osadzenie nanocząstek srebra na powierzchni TiO ₂	znacząco większa aktywność fotokatalityczna wobec światła widzialnego w reakcji utleniania modelowego zanieczyszczenia organicznego	[22]
2	nanowłókna TiO ₂ (anataz i rutil)	wytworzenie heterozłącza typu S TiO ₂ /CsPbBr ₃ poprzez elektrostatyczne samoorganizowanie nanowłókien TiO ₂ oraz kropek kwantowych CsPbBr ₃	powstanie wewnętrznego pola elektrycznego, w wyniku czego elektrony są transportowane z kropek kwantowych do TiO ₂ ; lepsza separacja par elektron-dziura; efektywniejsza fotoredukcja CO ₂ ⁻	[23]
3	komercyjny TiO ₂ 80% anatazu i 20% rutilu	modyfikacja za pomocą azotu; atomy azotu stanowią atomy międzywęzłowe lub substytucyjne w sieci krystalicznej TiO ₂	powstanie wakansów tlenowych; zwolniona rekombinacja nośników ładunku; wzmocniona wydajność procesu degradacji tetracykliny podczas naświetlania światłem widzialnym	[24]
4	anataz	kokatalizator w postaci pojedynczych atomów Cu zakotwiczonych na TiO ₂	poprawa aktywności fotokatalitycznej pod wpływem napromieniowania symulowanym światłem słonecznym; lepsza separacja nośników ładunku	[25]
5	anataz i niewielka ilość rutilu	tlenek tytanu(IV) domieszkowany węglem i azotem	otrzymanie fotokatalizatora wykazującego zdolność do degradacji mikroplastiku podczas naświetlania światłem widzialnym	[12]
6	anataz	tlenek tytanu(IV) zmodyfikowany przy użyciu etylenodiaminy, dietyloaminy lub trietyloaminy	przesunięcie absorpcji światła w kierunku fal dłuższych, w wyniku zwężenia przerwy energetycznej, co jest spowodowane domieszkowaniem TiO ₂ atomami azotu i/lub węgla; większa aktywność fotokatalityczna w świetle widzialnym	[26]
7	anataz	TiO ₂ zmodyfikowany za pomocą chitozanu	przesunięcie absorpcji światła w kierunku czerwieni, co odpowiada zwężeniu pasma wzbronionego (2,99 eV); zwiększona aktywność fotokatalityczna w procesie usuwania modelowego zanieczyszczenia podczas ekspozycji na światło słoneczne	[21]
8	anataz	TiO ₂ zmodyfikowany ZnO	przesunięcie absorpcji promieniowania ku czerwieni, wynikające ze zmniejszenia przerwy energetycznej (2,93 eV); poprawiona skuteczność działania w świetle widzialnym w procesie utleniania pigmentu	[21]
9	anataz	TiO ₂ domieszkowane atomami Cu	zmniejszenie przerwy energetycznej (2,46 eV); lepsza efektywność w świetle widzialnym podczas degradacji wybranych zanieczyszczeń organicznych	[27]
10	anataz	TiO ₂ zmodyfikowane węglem	zwężenie pasma wzbronionego (2,89 eV), wyższa aktywność fotokatalityczna w świetle widzialnym w procesie degradacji bisfenolu A (9,6 razy większa aktywność, w porównaniu z komercyjnym TiO ₂)	[28]

Domieszkowanie TiO_2 zarówno metalami, jak i niemetalami wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Wprowadzenie metali do struktury krystalicznej tlenku tytanu(IV) może prowadzić do powstawania stanów d głęboko w paśmie wzbronionym, co sprzyja rekombinacji nośników ładunku i tym samym obniża wydajność kwantową. Z kolei modyfikacja niemetalami jest utrudniona ze względu na różnice we właściwościach chemicznych jonów domieszkowych i tlenu w TiO_2 , co ogranicza możliwość intensywnego domieszkowania i nie prowadzi do znaczącej poprawy absorpcji światła widzialnego [11].

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszą się fotokatalizatory oparte o tlenek tytanu(IV) z defektami strukturalnymi, które mają zdolność do samodzielnej modyfikacji, obejmującej samodomieszkowanie jonami Ti^{3+} , obecność wakansów tlenowych oraz domieszkowanie wodorem. W porównaniu z pierwotnym TiO_2 , który ma barwę białą, fotokatalizatory z defektami strukturalnymi, na skutek samoczynnej modyfikacji, mogą wykazywać rozszerzony zakres reakcji na światło i przyjmować barwę zieloną, brązową, czarną lub niebieską. Ponadto, takie materiały charakteryzują się dobrą aktywnością fotokatalityczną oraz lepszymi właściwościami elektronicznymi, chemicznymi i optycznymi [11].

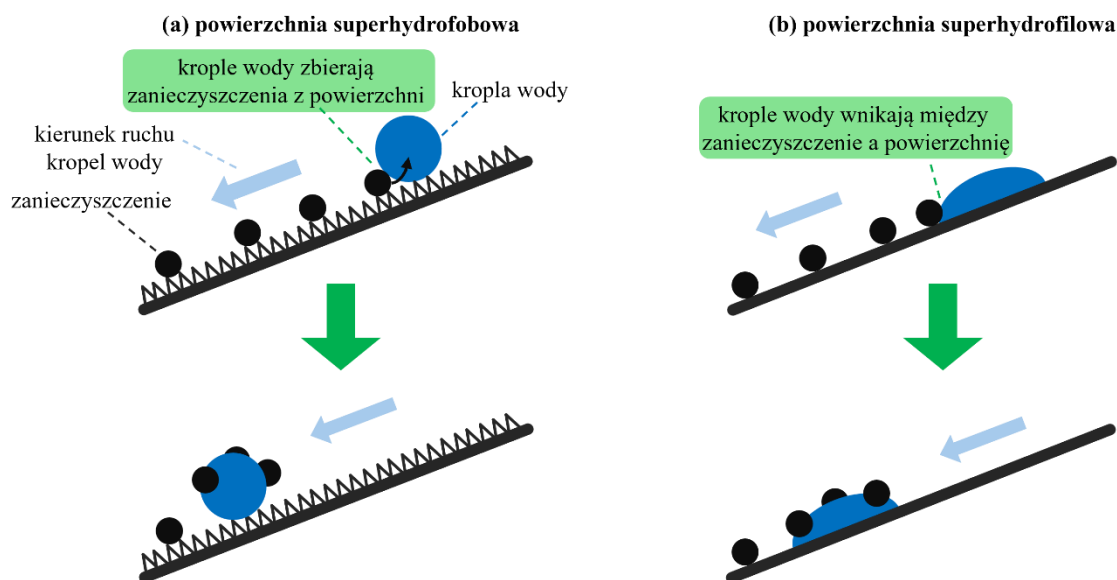
4.1.4. Właściwości superhydrofilowe tlenku tytanu(IV)

Tlenek tytanu(IV) to materiał o szerokim zakresie zastosowań, wynikających nie tylko z jego właściwości fotokatalitycznych, ale także z unikalnych cech powierzchniowych. Jedną z nich jest indukowana światłem superhydrofilowość, która odgrywa kluczową rolę w zastosowaniach samoczyszczących i antymgłowych [1]. Dzięki tej właściwości powierzchnia TiO_2 , pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, staje się wysoce hydrofilowa, co umożliwia równomierne rozprowadzanie warstwy wody i efektywne usuwanie zanieczyszczeń [20, 29]. Po raz pierwszy właściwości superhydrofilowe TiO_2 zostały opisane w pracy Wanga i współpracowników [30]. Mechanizm tego zjawiska, choć związany z generacją elektronów i dziur, przebiega odmiennie niż w klasycznej fotokatalizie i opiera się na tworzeniu grup hydroksylowych na powierzchni materiału. Elektrony powstające pod wpływem promieniowania ultrafioletowego wykazują tendencję do udziału w reakcjach redukcji jonów Ti^{4+} do Ti^{3+} , podczas gdy dziury utleniają aniony O^{2-} . W wyniku usuwania atomów tlenu w strukturze tlenku powstają wakanse tlenowe, w których pobliżu mogą adsorbować się cząsteczki wody, wchodząc w interakcje z pobliskimi centrami aktywnymi. Interakcja cząsteczek wody z wakansami tlenowymi prowadzi do ich dysocjacji, co powoduje

rozerwanie wiązań Ti-O-Ti i utworzenie grup Ti-OH. W efekcie powierzchnia staje się hydrofilowa, co jest spowodowane obecnością grup hydroksylowych [20, 29].

Wraz ze wzrostem czasu naświetlania promieniowaniem UV kąt zwilżania wody maleje, dążąc do zera. W efekcie woda wykazuje tendencję do idealnego rozlewania się na powierzchni materiału [20]. Tlenek tytanu(IV) dzięki indukowanym promieniowaniem UV właściwościom hydrofilowym, może znaleźć zastosowanie w produkcji powierzchni samoczyszczących. Materiały o takich powierzchniach stosowane są zarówno wewnątrz pomieszczeń, np. w tkaninach, materiałach wykończeniowych czy szybach okiennych, jak i na zewnątrz, m.in.: w materiałach budowlanych, dachówkach, lusterkach samochodowych czy panelach fotowoltaicznych. Otrzymanie takich powierzchni może znacząco obniżyć koszty rutynowej konserwacji budynków, ponieważ zanieczyszczenia są usuwane wraz ze strumieniem wody deszczowej [31].

Powierzchnie samoczyszczące dzieli się na hydrofilowe i hydrofobowe. W przypadku powierzchni hydrofobowych krople wody szybko spływają, zabierając ze sobą zanieczyszczenia. Natomiast jeśli materiał wykazuje właściwości hydrofilowe, krople wody rozlewają się po jego powierzchni, tworząc cienką warstwę, która spłukuje zanieczyszczenia [31]. Procesy samooczyszczania zachodzące na powierzchniach superhydrofobowej i superhydrofilowej zostały schematycznie przedstawione na rys. 4.



Rys. 4. Schematy mechanizmów samooczyszczania: powierzchni superhydrofobowej (a) oraz powierzchni superhydrofilowej (b), na podstawie [31]

Istotnym jest również wspomnieć, że właściwości fotokatalityczne i hydrofilowe TiO_2 to dwa odrębne procesy, które zachodzą jednocześnie na tej samej powierzchni. W związku z tym materiał może wykazywać bardziej superhydrofilowy charakter kosztem niższej aktywności fotokatalitycznej lub odwrotnie. Czynniki decydującymi są skład, w tym także rodzaj modyfikacji oraz metoda syntezy TiO_2 [6].

4.1.5. Bezpieczeństwo i wyzwania związane z zastosowaniem nanometrycznego TiO_2

W kontekście zastosowania nanometrycznych cząstek TiO_2 konieczne jest podkreślenie, że powinno ono odbywać się w sposób odpowiedzialny. Wynika to z doniesień z ostatnich lat dotyczących negatywnego wpływu różnych nanomateriałów, w tym tlenku tytanu(IV), na zdrowie organizmów żywych. Przykładowo, nanocząstki TiO_2 mogą przenikać do mózgu ryb, gdzie przyczyniają się do uszkodzania i obumierania komórek [32]. Negatywny wpływ nanocząstek tego tlenku na zdrowie ludzi i zwierząt przeanalizowano w pracy przeglądowej zespołu pod przewodnictwem Manzoora. Stwierdzono, że regularna ekspozycja na nanocząstki TiO_2 prowadzi do uszkodzenia jelita cienkiego, a także zmniejszenia wchłaniania mikro- i makroelementów na skutek redukcji powierzchni kosmków jelitowych. Tlenek ten może się akumulować i uszkadzać inne narządy, takie jak: wątroba, śledziona czy tkanki serca, a także negatywnie wpływać na układ rozrodczy. Ponadto, nanocząstki TiO_2 przenikają barierę krew-mózg, inicjują apoptozę i uszkadzają neurony hipokampa [33]. Istotne jest zatem, aby tlenek ten w jak najmniejszym stopniu był uwalniany do środowiska na różnych etapach cyklu życia danego produktu. Przykładowo, TiO_2 wprowadzony do matrycy cementowej zostaje w niej trwale związany, w przeciwieństwie do innych metod, takich jak nanoszenia nanocząstek tlenku na powierzchnię, z której mogą one zostać wymyte pod wpływem warunków środowiskowych. Ważnym jest również znalezienie rozwiązań, które ograniczą narażenie osób pracujących z tym tlenkiem na jego przenikanie do organizmu, np. poprzez wdychanie. Z tego względu metody stosowania TiO_2 , w których dochodzi do pylenia tlenku, np. podczas mieszania cementu z proszkiem TiO_2 , powinny zostać zastąpione innymi. W przypadku kompozytu cementowego takim rozwiązaniem jest wprowadzenie TiO_2 w postaci zawiesiny w wodzie zarobowej.

Jednak odpowiedzialne wykorzystanie nanocząstek TiO_2 wymaga nie tylko ograniczenia ich emisji do środowiska, ale także kontroli ich właściwości fizykochemicznych. Nanometryczne cząstki TiO_2 mają tendencję do zlepiania się w większe struktury (agregaty oraz aglomeraty), co prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej i liczby miejsc aktywnych [4].

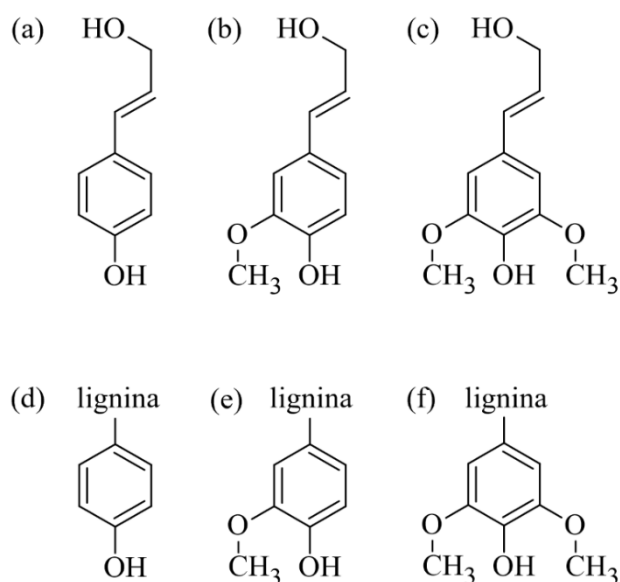
Dodatkowo, ze względu na ograniczoną możliwość do penetracji wnętrza tych skupisk tylko część materiału jest efektywnie naświetlana [6]. W związku z tym kluczowe jest poszukiwanie rozwiązań zapobiegających nadmiernej agregacji i aglomeracji nanomateriałów, m.in. takich jak tlenek tytanu(IV).

4.2. Lignina – niedoceniony biopolimer o ogromnym potencjale

Lignina, celuloza i hemiceluloza stanowią trzy podstawowe składniki biomasy lignocelulozowej [34-36]. Ich procentowy udział może się znacząco różnić w zależności od źródła biomasy. Zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny wynosi odpowiednio: 35–60%, 20–40% oraz 5–30% [35, 36]. Lignina jest związana z celulozą i hemicelulozą za pomocą wiązań eterowych, a dodatkowo między ligniną a hemicelulozą występują wiązania estrowe [36]. Dzięki obecności ligniny powstaje sztywna struktura, która zabezpiecza polisacharydy przed degradacją wywołaną działaniem bakterii, a także przed hydrolizą enzymatyczną i chemiczną [36]. Właściwości te wynikają z antyoksydacyjnych, bakteriobójczych i przeciwgrzybiczych cech ligniny [37, 38]. Ze względu na swój hydrofobowy charakter biopolimer ten jest nierozpuszczalny w wodzie w warunkach otoczenia. Niemniej jednak rozpuszcza się w roztworach zasadowych oraz cieczach jonowych [39]. Odkrycia ligniny dokonał francuski agronom P.O. Payen w 1838 roku, a jej nazwa pochodzi od łacińskiego słowa *lignum*, oznaczającego drewno [40]. Globalny rezerwuar tego biopolimeru szacuje się na około $3,1 \cdot 10^{11}$ ton, natomiast jego roczna biosynteza wynosi w przybliżeniu $2 \cdot 10^{10}$ ton [41].

Lignina techniczna jest pochodną ligniny pierwotnej występującej w roślinach i powstaje w wyniku procesu delignifikacji biomasy lignocelulozowej. Najczęściej uzyskuje się ją jako produkt uboczny w papierniach, gdzie procesy technologiczne są zoptymalizowane pod kątem maksymalizacji wydajności oraz jakości celulozy, stanowiącej produkt główny [42]. W większości papierni lignina, po oddzieleniu od celulozy, jest spalana w celu pozyskania energii i ciepła, a także odzyskania nieorganicznych substancji chemicznych z procesu przetwarzania masy papierniczej [43, 44]. Duże ilości omawianego biopolimeru są również produkowane w biorafineriach, w których polisacharydy wchodzące w skład biomasy lignocelulozowej, tj. celuloza i hemiceluloza, są przekształcane w biopaliwa, takie jak: etanol, benzyna, olej napędowy czy paliwo lotnicze. Lignina, jako wysokoenergetyczny biopolimer o wartości opałowej wynoszącej 23,3–25,6 MJ/kg, stanowi surowiec do produkcji ciepła i energii [39, 43]. Jednakże jej wykorzystanie jako paliwa stałego jest nieracjonalne z ekonomicznego punktu widzenia [34].

Struktura ligniny technicznej zależy od źródła, z którego się ją uzyskuje oraz od zastosowanej metody ekstrakcji. W wyniku ekstrakcji biopolimeru ze ścian komórkowych roślin jej struktura ulega zmianie, niemniej jednak nadal składa się ona z monomerów [42]. Monomery te to grupy fenylopropanoidowe, które zwykle występują w jednej z trzech aromatycznych struktur: ugrupowania *p*-hydroksyfenylowego (H), guajakolowego (G) oraz syryngylowego (S). Są one pochodnymi monolignoli, tj. odpowiednio: alkoholu *p*-kumarylowego, alkoholu koniferylowego oraz alkoholu sinapylowego [42, 43]. Struktury monolignoli oraz odpowiadających im monomerów przedstawiono na rys. 5. W ostatniej dekadzie odkryto, że w skład ligniny, oprócz wymienionych grup fenylopropanoidowych, wchodzi także inne elementy budulcowe, takie jak: flawonoidy, hydroksystilbeny i inne [43].



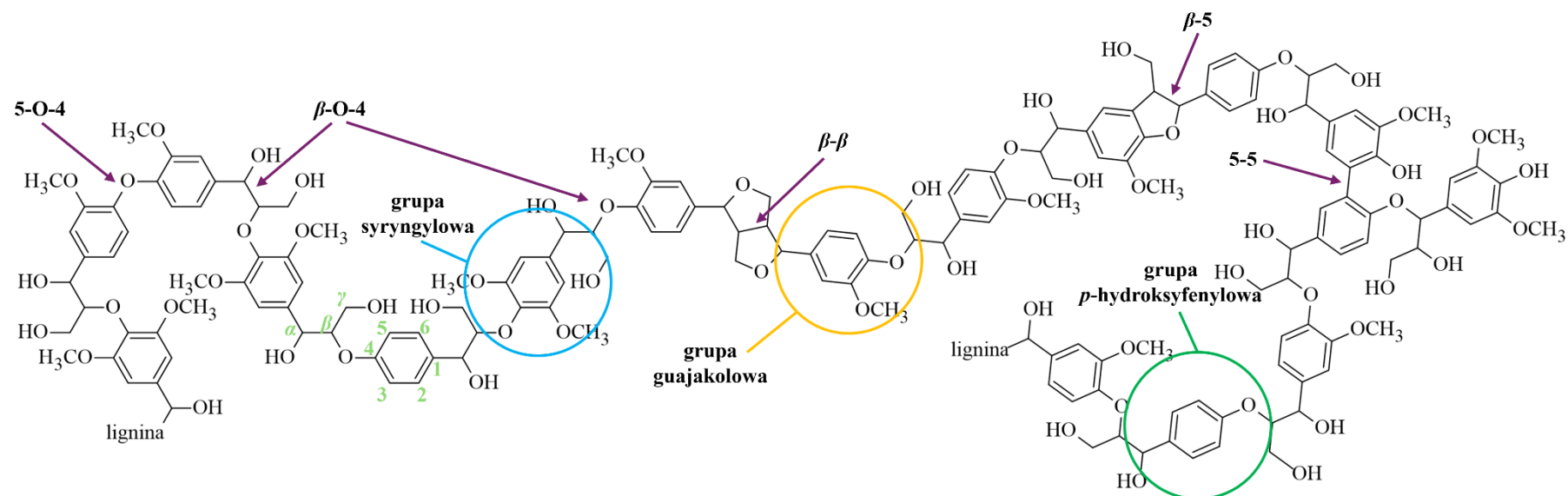
Rys. 5. Struktury monolignoli: alkohol *p*-kumarylowy (a), alkohol koniferylowy (b) oraz alkohol sinapylowy (c), a także odpowiadające im monomery, tj.: ugrupowanie *p*-hydroksyfenylowe (d), ugrupowanie guajakolowe (e) oraz ugrupowanie syryngylowe (f), na podstawie [39, 42]

Monomery są połączone za pomocą wiązań węgiel-tlen oraz węgiel-węgiel [44]. Najczęściej występującym wiązaniem między nimi jest wiązanie β -O-4, jedno z najłatwiejszych do chemicznego rozerwania. Z tego względu to właśnie ono stanowi główny obiekt zainteresowania w większości procesów przemysłowych [44, 45]. Pozostałe wiązania występujące między jednostkami podstawowymi ligniny są bardziej odporne na chemiczną

degradację. Wyróżnia się wśród nich m.in.: β -5, β - β , 5-5, 5-O-4 i β -1 [45]. Strukturę ligniny wraz z zaznaczonymi wiązaniami występującymi w jej obrębie przedstawiono na rys. 6.

Największymi ograniczeniami w waloryzacji ligniny są trudności związane z oddzieleniem tego biopolimeru od polisacharydów bez zwiększania problemów w jego dalszym przetwarzaniu oraz złożona i niejednolita struktura ligniny [34, 43]. Dodatkowo, obecność różnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych oraz trudna do przewidzenia reaktywność chemiczna utrudniają znalezienie potencjalnych obszarów zastosowań [34]. Lignina stanowi największe odnawialne źródło związków aromatycznych na świecie, a jej potencjalna wartość zwróciła uwagę zarówno naukowców, jak i przemysłu [43]. Ponadto, pod względem obfitości występowania w ekosystemach lądowych, lignina ustępuje jedynie celulozie i stanowi około 30% organicznego węgla w biosferze [45, 46].

Ilość i skład ligniny różnią się w zależności od gatunku i rodzaju rośliny, typu komórki oraz warstwy ściany komórkowej. Na jej budowę chemiczną wpływają również czynniki rozwojowe i środowisko [45]. Przykładowo, najwięcej ligniny występuje w drewnie uzyskanym z drzew iglastych, na drugim miejscu plasuje się drewno z drzew liściastych, natomiast trawy zawierają jej najmniejszą ilość [39, 44]. Ponadto, w ligninie z drzew iglastych jednostki guajakolowe stanowią około 90% jej masy, podczas gdy w ligninie z drzew liściastych stosunek jednostek syringylowych do guajakolowych wynosi niemal 1:1 [39]. Wśród lignin technicznych wyróżnia się: ligninę kraft, sodową, otrzymywaną metodą *organosolv*, hydrolityczną, pochodzącą z eksplozji parowej oraz lignosulfoniany [34]. W przypadku powszechnie stosowanych metod roztwarzania biomasy lignocelulozowej, takich jak proces kraft, sodowy czy siarczanowy, uzyskana lignina jest zazwyczaj zanieczyszczona siarką, solami nieorganicznymi i węglowodanami, co skutkuje większym stopniem usieciowania oraz wyższą temperaturę zeszklenia [47]. W związku z tym jej termiczne przetwarzanie oraz produkcja materiałów z wykorzystaniem tego biopolimeru są utrudnione. Lignina uzyskana w procesie *organosolv* charakteryzuje się mniejszym stopniem usieciowania i wysoką czystością, tj. nie zawiera zanieczyszczeń w postaci siarki i soli. Ponadto, w stanie stopionym wykazuje dobre właściwości płynięcia, zbliżone do tradycyjnych tworzyw termoplastycznym [47].



Rys. 6. Struktura ligniny z zaznaczonymi jednostkami podstawowymi oraz występującymi w niej wiązaniami, na podstawie [40, 48, 49]

Istotnym etapem w przetwarzaniu ligniny jest jej frakcjonowanie, czyli rozdzielanie na poszczególne frakcje różniące się masą cząsteczkową, składem chemicznym, stopniem polimeryzacji oraz reaktywnością. Wyróżnia się metody frakcjonowania fizycznego, chemicznego oraz fizykochemicznego [41]. Idealna technika powinna być ekonomicznie opłacalna, minimalnie ingerować w strukturę chemiczną ligniny natywnej oraz nie pogarszać jakości celulozy i hemicelulozy [41].

Lignina stanowi cenne źródło surowców do produkcji materiałów o wysokiej wartości dodanej, takich jak: włókna węglowe, tworzywa konstrukcyjne, elastomery termoplastyczne, pianki polimerowe, membrany, a także paliwa i związki chemiczne dotychczas pozyskiwane z ropy naftowej [46]. Ponadto, znajduje szerokie zastosowanie w zrównoważonym budownictwie – może być wykorzystywana jako domieszka do kompozytów cementowych, surowiec do produkcji sztywnych pianek poliuretanowych, powłok antykorozyjnych, żywic oraz jako zamiennik bitumu w produkcji asfaltu [48]. Dzięki obecności licznych grup funkcyjnych, takich jak grupy hydroksylowe, lignina wykazuje duży potencjał do usuwania metali ciężkich i zanieczyszczeń organicznych ze ścieków w wyniku zastosowania procesu adsorpcji [50].

4.3. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe – synergia cech organicznych i nieorganicznych

4.3.1. Definicja, klasyfikacja i właściwości materiałów hybrydowych

Kolejnymi materiałami, którym poświęcono uwagę w niniejszej pracy, są układy hybrydowe. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe to struktury, w których fazy organiczne i nieorganiczne są równomiernie rozproszone, przy czym rozmiar jednej z faz mieści się najczęściej w zakresie od 1 do 100 nm. Materiały te cieszą się dużym zainteresowaniem, ponieważ składniki wzajemnie uzupełniają swoje właściwości, obejmując zarówno cechy mechaniczne i biologiczne, jak i właściwości hydrofilowo-hydrofobowe [51]. Dodatkowo, umożliwiają precyzyjne projektowanie cech użytkowych oraz wyróżniają się wyjątkowymi właściwościami optycznymi [52]. Tego typu struktury występują również w naturze i zaliczają się do nich kości i zęby kręgowców, pancerze skorupiaków oraz muszle mięczaków [51, 53]. Natomiast jednym z pierwszych materiałów hybrydowych wytworzonych przez człowieka był błękit majkański, który należy do I klasy materiałów hybrydowych. Pigment

ten, mimo wymagającego klimatu tropikalnego, zachował niemal niezmienioną barwę przez ponad dwanaście stuleci – od VIII wieku, gdy został użyty [53].

Materiały hybrydowe można podzielić ze względu na dominującą fazę na układy organiczno-nieorganiczne i nieorganiczno-organiczne. Niemniej jednak ten podział jest zbyt ogólny i nie uwzględnia przypadków pośrednich. Z tego względu przyjęto klasyfikację materiałów hybrydowych opartą na rodzaju oddziaływań między fazą organiczną a nieorganiczną [51, 54, 55]. Wyróżnia się zatem dwie klasy materiałów hybrydowych. Do I klasy należą układy, w których komponenty są połączone słabymi oddziaływaniami, takimi jak: wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, oddziaływania π - π oraz elektrostatyczne. Natomiast materiały hybrydowe II klasy charakteryzują się obecnością silnych wiązań chemicznych, takich jak: wiązania kowalencyjne i jonowo-kowalencyjne, które trwale łączą fazę organiczną z nieorganiczną [51, 54, 55].

Układy hybrydowe można zsyntezować na przykład przy użyciu metody mechanochemicznej [56]. Inne techniki stosowane do syntezy materiałów hybrydowych obejmują: metodę zol-żel, wykorzystanie dedykowanych prekursorów mostkowych, metody hydrotermalne, procesy składania oraz rozpraszanie precyzyjnie określonych nanoelementów [53].

4.3.2. Materiały hybrydowe zawierające ligninę

Biorąc pod uwagę liczne zalety ligniny, stanowi ona odpowiedni prekursor organiczny do syntezy materiałów hybrydowych o strukturze organiczno-nieorganicznej. Ze względu na to, że biopolimer ten posiada znaczną ilość różnych grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu (w tym grupy hydroksylowe fenolowe, hydroksylowe alkoholowe, metoksyłowe, karboksylowe, itp.) może łączyć się z innymi związkami poprzez fizyczną adsorpcję, tworzenie wiązań wodorowych, koordynacyjnych i kowalencyjnych, a także interakcje typu kwas-zasada [57, 58].

Przykładem materiału hybrydowego, w którym część organiczną stanowi lignina, jest fotokatalizator lignina/TiO₂, otrzymany w publikacji zespołu pod kierownictwem Thammasang. W pracy tej do syntezy wykorzystano jednoetapowy proces, przebiegający w pojedynczym reaktorze, a uzyskany materiał hybrydowy wykazywał zwiększoną aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym, w porównaniu z próbką kontrolną. W kolejnym etapie wytworzony układ hybrydowy zastosowano jako dodatek do folii z alkoholu poliwinylowego. Powstałą folię użyto jako opakowanie do przechowywania warzyw, dokładnie pomidorów

koktajlowych, co skutkowało opóźnieniem ich dojrzewania o 7 dni [52]. Innym materiałem hybrydowym zawierającym ligninę jest układ MoS_2 /lignina, otrzymany w pracy Du i współpracowników, stanowiący dodatek do żywic epoksydowych. Uzyskany kompozyt charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz większą stabilnością termiczną. Dodatkowo, stwierdzono, że wprowadzenie układu MoS_2 /lignina do żywicy epoksydowej poprawia odporność kompozytu na zużycie oraz zmniejsza współczynnik tarcia [59]. Kolejny układ hybrydowy, tj. krzemionka-lignina kraft, wykazuje skuteczne działanie w usuwaniu z roztworów wodnych jonów szkodliwych dla środowiska, tj. jonów niklu(II) oraz kadmu(II), poprzez adsorpcję [60]. W przypadku usuwania jonów ołowiu(II) z roztworów wodnych skutecznymi adsorbentami okazały się organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe TiO_2 /lignina oraz TiO-SiO_2 /lignina [61]. Układy hybrydowe z ligniną mogą być również stosowane do adsorpcji zanieczyszczeń organicznych, takich jak błękit metylenowy, ze ścieków. Udowodniono to w pracy zespołu pod kierownictwem Budnyak, gdzie jako adsorbent skutecznie wykorzystano materiał hybrydowy SiO_2 /lignina. Dodatkowo, po przeprowadzeniu regeneracji stwierdzono, że uzyskany produkt nadaje się do ponownego wykorzystania [50]. Innym materiałem hybrydowym skutecznym jako adsorbent błękitu metylenowego jest układ powstały w wyniku połączenia ligniny z żużłem stalowniczym [58]. W pracy Jędrzaka i innych układ hybrydowy SiO_2 /lignina posłużył natomiast jako materiał do immobilizacji oksydazy glukozowej. Wykazano ponadto możliwość wykorzystania materiału hybrydowego zawierającego immobilizowaną oksydazę glukozową jako biosensora glukozy [62]. Kolejnym enzymem immobilizowanym na nośniku w postaci układu hybrydowego TiO_2 /lignina kraft jest α -amylaza. Dodatkowo, enzym unieruchomiony w ten sposób może zostać użyty ponownie, co potwierdzono, przeprowadzając 10 kolejnych cykli katalitycznych, nie stwierdzając przy tym znaczącej utraty aktywności enzymatycznej [63].

Materiały hybrydowe mogą być również wykorzystane jako nośnik dla innych związków, na przykład nanocząstek srebra. Osadzenie nanometrycznych cząstek Ag na układzie hybrydowym SiO_2 /lignina pozwoliło uzyskać materiał o właściwościach przeciwbakteryjnych, stanowiący obiecujące rozwiązanie dla ochrony zdrowia oraz innych zastosowań [64]. Podobny materiał otrzymano w pracy Tran i innych, gdzie zsyntetyzowano układ hybrydowy z krzemionką jako komponentem nieorganicznym oraz nanocząstkami srebra osadzonymi bezpośrednio na ligninie. Uzyskana hybryda wykazywała działanie przeciwbakteryjne wobec *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus* [38]. Z kolei połączenie ligniny z miedzią umożliwiło otrzymanie organiczno-nieorganicznego materiału hybrydowego wykazującego aktywność wobec szerokiego spektrum bakterii i grzybów atakujących rośliny uprawne. Takie

rozwiązanie pozwala jednocześnie zmniejszyć ilość miedzi potrzebnej do zahamowania wzrostu patogenów [37].

Jako prekursor do syntezy materiałów hybrydowych mogą również posłużyć produkty odpadowe. Przykładem jest badanie Xue i współpracowników, w którym wykorzystano łuski ryżowe do otrzymania układu hybrydowego SiO₂/lignina. Proces opierał się na samoistnym formowaniu struktury hybrydowej, w której między komponentami wytworzyły się wiązania wodorowe, a średni rozmiar cząstek wynosił 320 nm. W wyniku połączenia ligniny z krzemionką rozmiar cząstek biopolimeru uległ znacznemu zmniejszeniu, co zwiększyło jego potencjalne zastosowanie jako dodatek wzmacniający gumę (duże cząstki czystej ligniny powodowały pogorszenie parametrów mechanicznych). Dodatkowo, wykazano, że taki układ hybrydowy stanowi obiecujący, biopochodny napelniacz, który – w odpowiednich proporcjach – może częściowo zastąpić sadzę w produkcji gumy [65].

Dzięki połączeniu ligniny z komponentem nieorganicznym, takim jak nano-SiO₂ lub nano-TiO₂, możliwe jest uzyskanie materiału o lepszych właściwościach niż jego pojedyncze prekursory. W przypadku biopolimeru umożliwia to zwiększenie jego potencjału aplikacyjnego w bardziej zaawansowanych obszarach. Natomiast w odniesieniu do nanomateriałów przewiduje się, że integracja nanocząstek z biopolimerem może przyczynić się do redukcji ich tendencji do tworzenia agregatów i aglomeratów, co może poprawić ich stabilność oraz właściwości funkcjonalne.

4.4. Kompozyty cementowe w zrównoważonym budownictwie

4.4.1. Informacje ogólne o kompozytach cementowych

Tlenek tytanu(IV), lignina oraz materiały hybrydowe wyróżniają się dużym potencjałem do praktycznych zastosowań na szeroką skalę. W niniejszej pracy doktorskiej postanowiono zastosować je między innymi jako domieszki i/lub dodatki do kompozytów cementowych. Przykładem takiego kompozytu jest beton, który ze względu na swoje właściwości, takie jak: możliwość formowania w różne kształty, łatwa dostępność składników, wysoka wytrzymałość oraz niski koszt, jest najczęściej wybieranym materiałem konstrukcyjnym [66-68]. Powszechnie stosowanym rodzajem spoiwa w betonie jest cement portlandzki [67, 69]. Jednak jego produkcja znacząco obciąża środowisko, odpowiadając za 6–8% globalnej emisji tlenku węgla(IV) [66, 69, 70]. Szacuje się, że produkcja cementu portlandzkiego będzie stale rosła i do 2050 roku osiągnie poziom ponad 6 miliardów ton rocznie [69, 71]. Sam beton również nie jest materiałem pozbawionym wad – charakteryzuje się kruchością wynikającą z niewielkiej

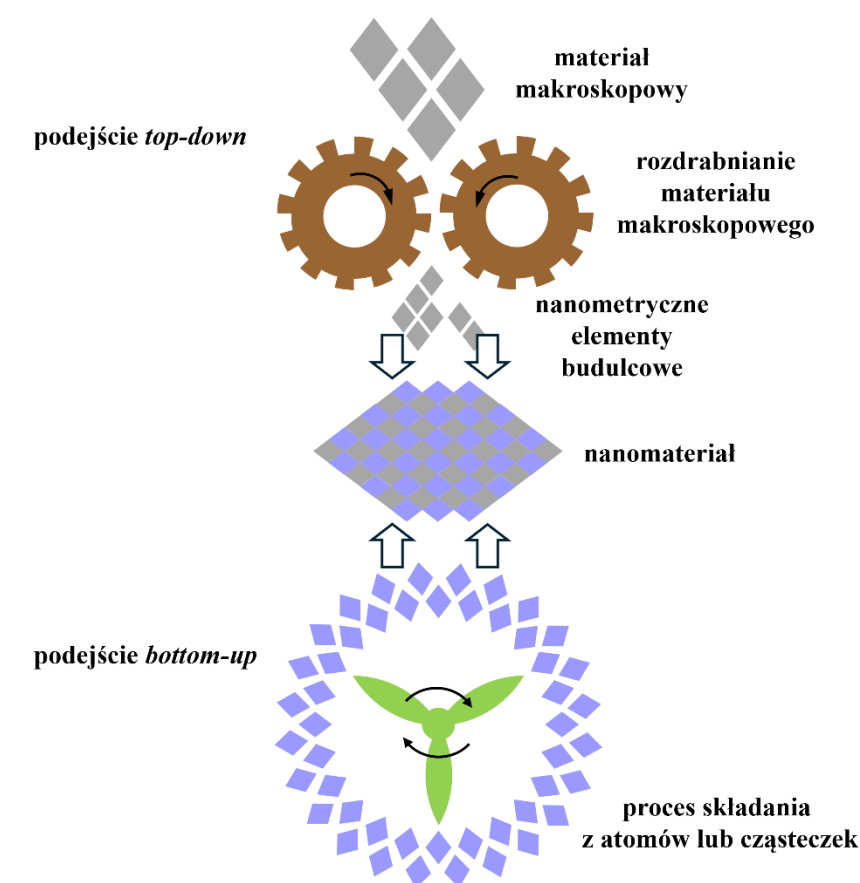
odporności na powstawanie pęknięć, niską wytrzymałością na rozciąganie oraz ograniczoną zdolnością do odkształceń [67, 70]. Ponadto, jego podatność na czynniki chemiczne oraz cykle zamarzania i rozmarzania przyspiesza degradację i skraca żywotność w trudnych warunkach środowiskowych [70].

W przemyśle budowlanym znaczne nakłady finansowe są kierowane na poszukiwanie rozwiązań mających na celu poprawę właściwości materiałów budowlanych oraz wytworzenie bardziej trwałych i zrównoważonych kompozytów [66]. W tym celu do matryc cementowych wprowadza się nanomateriały, takie jak: nano-SiO₂, nano-TiO₂, nano-Fe₂O₃, nano-Al₂O₃, nano-ZrO₂, nano-CaCO₃, nano-ZnO, nanocząstki srebra, nanorurki oraz nanowłókna węglowe [66, 71-80]. Mogą one być stosowane pojedynczo lub w połączeniu, przy czym kombinacja różnych nanocząstek często przynosi lepsze rezultaty niż stosowanie jednego składnika [74, 81]. Dodatkowo, w celu poprawy właściwości mechanicznych, trwałości oraz uczynienia betonu bardziej zrównoważonym materiałem, do matrycy cementowej wprowadza się produkty odpadowe, takie jak: popiół lotny, pył krzemionkowy, włókna czy kruszywo z recyklingu [69, 82-88].

Zgodnie z powszechnie znaną definicją nanotechnologia polega na zrozumieniu, kontrolowaniu i manipulowaniu materią w skali nanometrycznej, tj. poniżej 100 nm. W wyniku tych działań powstają materiały o nowych właściwościach i funkcjach [75, 89]. Stosowane nanomateriały można podzielić według ich kształtu i morfologii na zero-wymiarowe (0D) cząstki, jedno-wymiarowe (1D) włókna oraz dwu-wymiarowe (2D) arkusze [67]. W procesie wytwarzania nanomateriałów wyróżnia się dwa podejścia: (i) podejście *top-down*, w którym większe struktury są zmniejszane do skali nanometrycznej, zachowując jednocześnie swoje pierwotne właściwości, jednak bez kontroli na poziomie atomowym lub rozkładane na mniejsze podjednostki budulcowe oraz (ii) podejście *bottom-up* zwane również nanotechnologią molekularną, w którym nanomateriały są konstruowane z komponentów w postaci atomów i cząsteczek poprzez proces składania lub samoorganizacji [75, 89]. Podejścia te zostały zobrazowane na rys. 7.

Na skutek wprowadzenia nanomateriałów do matrycy cementowej tworzą się nanokryształy, pory i mikropęknięcia ulegają wypełnieniu, a mikrostruktura charakteryzuje się większą gęstością. W efekcie uzyskuje się trwalsze materiały o lepszych parametrach mechanicznych [69]. Dodatkowo, wprowadzenie nanocząstek do matrycy cementowej może zwiększyć odporność kompozytu na penetrację chlorków w głąb jego struktury [90]. Zastosowanie nanocząstek, jako domieszki do kompozytu cementowego, może także wpływać na wielkość kryształów głównego produktu hydratacji, którym jest hydrat krzemianu wapnia (C-S-H) [91].

Niemniej jednym z głównych ograniczeń stosowania nanomateriałów jako domieszek do kompozytów cementowych jest ich skłonność do agregacji i aglomeracji, prowadząca do tworzenia większych skupisk cząstek [67]. Szczególnie problematyczna jest aglomeracja, ponieważ w skali nanometrycznej między nanocząstkami występują silne oddziaływania powierzchniowe, takie jak siły van der Waalsa [67, 70, 75].



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie podejść *top-down* i *bottom-up* stosowanych w nanotechnologii, na podstawie [75, 89]

Nanomateriały stosowane jako domieszki i dodatki do kompozytów cementowych, w tym betonu, można podzielić na aktywne i inertne. Te drugie poprawiają jego właściwości głównie poprzez wypełnianie porów, efekt zarodkowania i mostkowanie mikrostruktur. Natomiast aktywne nanomateriały wspomagają proces hydratacji cementu, a ponadto mogą pełnić funkcję wypełniaczy i centrów nukleacji [92].

Jednym z przykładów aktywnych domieszek do kompozytów cementowych jest nano-SiO₂. Nanometryczne cząstki krzemionki stanowią powszechnie stosowany nanomateriał wprowadzany do kompozytów cementowych w celu poprawy ich właściwości w skali makroskopowej oraz zwiększenia ich funkcjonalności [71]. Zaobserwowano, że wpływ

nanokrzemionki na właściwości otrzymanego kompozytu cementowego zależy od wielkości cząstek SiO_2 , powierzchni właściwej, postaci (tj. proszek lub koloid), dawki oraz stosunku woda-cement [71, 72]. Wykazano, że wprowadzenie 2–3% wag. nanokrzemionki do matrycy cementowej skutkuje poprawą wytrzymałości na ściskanie oraz trwałości [71]. Zmiany te wynikają z właściwości pucolanowych nano- SiO_2 , efektu wypełnienia oraz zagęszczenia struktury porowatej [71, 75, 91]. Ponadto, nanometryczne cząstki SiO_2 obecne w matrycy cementowej mogą stanowić dodatkowe miejsca nukleacji produktów hydratacji cementu, tj. fazy C-S-H [72, 91]. Zastosowanie nanokrzemionki w ilości przekraczającej 3% wag. skutkuje powstawaniem aglomeratów cząstek SiO_2 , których obecność prowadzi do zwiększonej porowatości, powstania mikropęknięć oraz zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie [71]. Dodatkowo, w alkalicznym środowisku matrycy cementowej dochodzi do adsorpcji jonów wapnia na powierzchni tlenku krzemu(IV), co prowadzi do flokulacji. Ponadto, ograniczeniem stosowania nano- SiO_2 jako domieszki do kompozytów cementowych jest fakt, że urabialność świeżej zaprawy zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek SiO_2 w matrycy cementowej. Jest to spowodowane rozwiniętą powierzchnią właściwą krzemionki, przez co większa ilość cząsteczek wody adsorbuje się na jej powierzchni [72, 75].

Zastosowanie nanomateriałów jako domieszek i dodatków do zapraw cementowych stanowi jeden z kluczowych kierunków badań nad nowoczesnymi materiałami budowlanymi o zwiększonej trwałości i bardziej zrównoważonym charakterze. Wprowadzenie nanocząstek do struktury kompozytu pozwala na znaczną poprawę jego właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Jednakże nadmierna ilość nanomateriału może prowadzić do istotnego pogorszenia właściwości reologicznych świeżej mieszanki cementowej, co wymaga stosowania odpowiednich plastyfikatorów w celu zachowania optymalnej urabialności. Ponadto, kluczowym wyzwaniem pozostaje opracowanie wydajnych i ekonomicznych technologii syntezy nanocząstek, umożliwiających ich szerokie zastosowanie jako domieszek i dodatków do kompozytów cementowych.

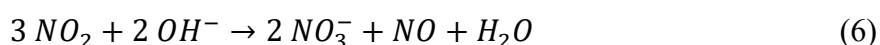
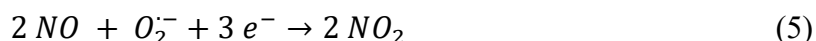
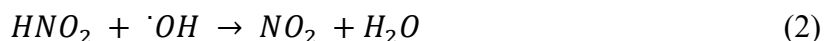
4.4.2. Kompozyty cementowe wykazujące właściwości fotokatalityczne

Najbardziej znane zastosowanie nanomateriałów w przemyśle budowlanym polega na nadaniu materiałom budowlanym właściwości fotokatalitycznych poprzez wprowadzenie do ich matrycy półprzewodnika [68]. Najczęściej stosowanym w tym celu fotokatalizatorem jest tlenek tytanu(IV), co wynika z jego właściwości, takich jak: dobra aktywność

fotokatalityczna, wysoka stabilność oraz niski koszt [68, 93]. Warto także zauważyć, że TiO_2 jest kompatybilny z powszechnie stosowanymi materiałami budowlanymi [1, 93]. Najbardziej korzystne parametry mechaniczne i największą trwałość uzyskuje się poprzez wprowadzenie do matrycy cementowej od 1 do 4% wag. nanocząstek omawianego tlenku, w stosunku do masy cementu [73, 94]. Nanoszenie TiO_2 na powierzchnię materiału budowlanego pomaga chronić go przed promieniowaniem słonecznym oraz zanieczyszczeniami [73]. Dodatkowo, wprowadzenie nanocząstek fotokatalizatora do materiałów nawierzchniowych umożliwia rozkład gazów emitowanych przez pojazdy spalinowe, takich jak tlenki azotu czy lotne związki organiczne [73, 93].

Nanometryczne cząstki tlenku tytanu(IV) nie wykazują aktywności pucolanowej, tj. nie posiadają zdolności do reagowania z wodorotlenkiem wapnia w obecności wody, co prowadzi do tworzenia związków o właściwościach wiążących. Niemniej działając jako inertne, drobne wypełniacze, redukują porowatość [73, 95]. Ponadto, nano- TiO_2 przyspiesza proces hydratacji cementu, zapewniając dodatkowe centra nukleacji [73, 74]. Obecność nanocząstek TiO_2 w zaprawie cementowej skutkuje obniżeniem urabialności oraz skróceniem czasu wiązania [73, 95]. Z kolei głównym celem wprowadzania nanocząstek tlenku tytanu(IV) do zapraw cementowych jest nadanie powstałemu materiałowi właściwości związanych z aktywnością fotokatalityczną TiO_2 , tj. właściwości samooczyszczających, zdolności do usuwania zanieczyszczeń powietrza, m.in. tlenków azotu i tlenku siarki(IV) oraz działania przeciwdrobnoustrojowego [1]. Dla uzyskania właściwości samoczyszczających istotna jest również zdolność TiO_2 do tworzenia pod wpływem promieniowania powierzchni o charakterze superhydrofilowym [1].

Fotoutlenianie tlenków azotu polega na ich konwersji do kwasu azotowego(V) (HNO_3) i w obecności fotokatalizatora przebiega zgodnie ze schematem: $\text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$. W trakcie degradacji tlenków azotu zachodzą następujące reakcje (1–6) [1, 96]:



Wyróżnia się różne strategie syntezy fotokatalitycznych kompozytów cementowych zawierających TiO_2 , spośród których do najpopularniejszych należą: wprowadzanie nanocząstek tlenku tytanu(IV) do matrycy cementowej oraz nanoszenie ich na powierzchnię

kompozytu metodą natryskową. Każda z tych metod ma swoje unikalne zalety i ograniczenia [93]. Pierwsza metoda cechuje się przede wszystkim prostotą wykonania oraz korzystnym wpływem TiO_2 na parametry wytrzymałościowe i trwałość kompozytu cementowego. Dodatkowo, zapewnia długotrwałą aktywność fotokatalityczną i ogranicza straty fotokatalizatora. Jednak wprowadzenie nadmiernej ilości TiO_2 do matrycy cementowej może prowadzić do obniżenia wytrzymałości na ściskanie oraz nierównomiernego rozmieszczenia nanocząstek w strukturze materiału. Ponadto, metoda ta wymaga większej ilości fotokatalizatora, w porównaniu do techniki natryskowej, co zwiększa koszty [93].

Z kolei nanoszenie TiO_2 na powierzchnię materiału budowlanego pozwala uzyskać większą wydajność fotokatalityczną w reakcji usuwania zanieczyszczeń powietrza, lecz ma również istotne wady: (i) zwiększanie ilości TiO_2 w preparacie natryskowym, powyżej pewnych wartości, nie prowadzi do znaczącego wzrostu aktywności fotokatalitycznej; (ii) w warunkach naturalnych, na skutek opadów deszczu i śnieży, powłoka TiO_2 może być łatwo zmywana oraz (iii) metoda natryskowa wiąże się z potencjalnymi zagrożeniami dla środowiska oraz zdrowia pracowników ze względu na uwalnianie TiO_2 do otoczenia [93].

4.4.3. Lignina jako składnik kompozytów cementowych

Jednym ze sposobów na ograniczenie negatywnego wpływu przemysłu budowlanego na środowisko i redukcji śladu węglowego, wynikającego m.in. z emisji dużych ilości CO_2 podczas produkcji cementu, jest wdrażanie zaawansowanych technologii, takich jak sekwestracja węgla [97]. Włączenie do matrycy cementowej materiałów bogatych w węgiel, np. biowęgla, włókien celulozowych czy ligniny, powoduje, że węgiel zawarty w tych substancjach zostaje trwale uwięziony w kompozycie cementowym [97]. Włókna celulozowe, stosowane jako domieszka do kompozytu cementowego w odpowiednio małej ilości (w pracy Nair i współpracowników w ilości 0,1% wag. w stosunku do masy cementu) przyczyniają się do poprawy parametrów wytrzymałościowych [98-100]. Dodatkowo, mogą one w matrycy cementowej pełnić rolę centrów nukleacji fazy C-S-H, przyspieszając proces hydratacji. Obecność włókien celulozowych w matrycy cementowej zwiększa również odporność zapraw na działanie siarczanów [98].

Lignosulfoniany należą do jednych z najwcześniej stosowanych i przez długi czas najpowszechniejszych domieszek plastyfikujących w kompozytach cementowych. Ich zastosowanie wynika z wysokiej zdolności do dyspergowania oraz dobrej kohezji [101]. Mechanizm dyspergowania przebiega następująco: (i) cząstki dodatków ligninowych,

posiadające ujemny ładunek powierzchniowy, adsorbują się na cząstkach cementu o ładunku dodatnim; (ii) na powierzchni cząstek cementu tworzy się warstwa ujemnych ładunków; (iii) w wyniku elektrostatycznych oddziaływań cząstki cementu zaczynają się wzajemnie odpychać oraz (iv) rozproszenie cząstek cementu poprawia ich dyspersję w matrycy, zmniejszając zapotrzebowanie na wodę i zwiększając urabialność zaprawy cementowej [102]. Lignosulfoniany należą do najtańszych dostępnych komercyjnie domieszek plastyfikujących do betonu i jednocześnie charakteryzują się brakiem negatywnego wpływu na środowisko [103, 104]. Dodatek lignosulfonianu wapnia do matrycy cementowej powoduje zwiększenie zawartości wolnej wody w procesie hydratacji [101]. Biopolimer, poprzez adsorpcję na powierzchni cząstek cementu, opóźnia dodatkowo proces hydratacji [101, 102]. Ponadto, jony obecne w lignosulfonianie wapnia, tj. aniony SO_3^{2-} , wpływają niekorzystnie na proces krystalizacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [101]. Wprowadzenie lignosulfonianu wapnia do matrycy cementowej w odpowiedniej ilości sprzyja wzajemnemu przyciąganiu fazy C-S-H, wspomaga powstawanie kryształów ettringitu oraz ich osadzanie na powierzchni cząstek cementu. Jednakże, gdy ilość biopolimeru jest zbyt duża, dochodzi do napowietrzenia struktury kompozytu [101].

Niemniej jednak proces roztwarzania siarczynowego jest stopniowo wypierany przez proces kraft, w wyniku czego produkcja lignosulfonianów maleje i nie jest w stanie zaspokoić potrzeb przemysłu. Obecnie około 90% dostępnej na rynku ligniny pochodzi z procesu kraft, dlatego to właśnie ta odmiana znajduje się w centrum najnowszych badań nad ekologicznymi domieszkami uplastyczniającymi do kompozytów cementowych [105].

Aby przeciwdziałać powyższym problemom oraz zapewnić kompozytom cementowym odpowiednie właściwości, lignina poddawana jest różnym modyfikacjom, takim jak utlenianie, reakcje podstawiania, sulfonowanie oraz sulfometylowanie [102]. Przykład takiej modyfikacji przedstawiono w pracy Nunes i współpracowników, w której lignina kraft została wykorzystana jako surowiec do syntezy lignosulfonianów. Otrzymane materiały, po wprowadzeniu do matrycy cementowej w odpowiedniej ilości, przyczyniają się do poprawy urabialności świeżej zaprawy cementowej, nie pogarszając przy tym wytrzymałości na ściskanie [103]. Z kolei w pracy Xin i Guo lignina została wykorzystana jako jeden z substratów do syntezy rozgałęzionego, wysokosprawnego reduktora wody o dużej odporności na działanie soli. Materiał ten otrzymano w procesie polimeryzacji rodnikowej. Dzięki obecności grup karboksylowych i sulfonowych oraz długich hydrofilowych łańcuchów bocznych, zsyntezowany reduktor wody skutecznie zmniejsza zużycia H_2O o 45% w wodzie słodkiej oraz o 44% w wodzie zasolonej [104]. W pracy zespołu pod kierownictwem Jiang ligninę zmodyfikowano polianiliną, co poprawiło jej zdolność do dyspergowania cząstek cementu

i zwiększyło płynność zaprawy. Dzięki efektowi wypełniania zmodyfikowany biopolimer przyczyniał się do zagęszczenia struktury porowatej, co skutkowało wzrostem wczesnej wytrzymałości na ściskanie. Jednocześnie modyfikacja ograniczyła wpływ ligniny na opóźnianie hydratacji, ponieważ częściowo zasłoniła jej grupy hydroksylowe [102]. Z kolei w badaniach Sutradhara i współpracowników zsyntezowano utlenioną ligninę kraft wzbogaconą w potas i zawierającą grupy karboksylowe, uwzględniając jej zastosowanie jako domieszki uplastyczniającej do kompozytów cementowych. W tym celu wykorzystano przyjazny dla środowiska proces utleniania. Ze względu na obecność grup karboksylowych cząstki zmodyfikowanej ligniny adsorbują się łatwiej na powierzchni cząstek cementu, w porównaniu z lignosulfonianami oraz komercyjnym plastyfikatorem. Efekt ten, w połączeniu z zawadą sferyczną, poprawia płynność świeżej zaprawy cementowej. Ponadto, zastosowanie tak zmodyfikowanej ligniny w odpowiedniej ilości prowadzi do wzrostu wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach utwardzania [105].

Aby zwiększyć zrównoważony charakter kompozytu cementowego, do matryc cementowych wprowadza się również materiały hybrydowe, w których komponentem organicznym jest lignina. Jednym z takich układów jest ZnO/lignina o stosunku wagowym komponentów 5:1. Zastosowanie tego materiału w ilości 0,1% wag. w stosunku do masy cementu umożliwia wytworzenie kompozytu cementowego o zwiększonej czystości mikrobiologicznej, poprawionej wytrzymałości na ściskanie (wzrost o 9%) oraz obniżonej porowatości [106].

Lignina może również posłużyć jako substrat do produkcji zrównoważonych układów samonaprawiających opartych na kapsułkach. Powstałe kapsułki charakteryzują się wysoką odpornością na intensywne mieszanie zaprawy – aż 95% z nich przetrwało test mieszania. Ponadto, wykazano ich skuteczność w samonaprawie pęknięć. W obecności kapsułek wypełnionych roztworem krzemianu sodu średnia szerokość pęknięć oraz ich gęstość zmniejszyły się odpowiednio o 64,2% i 84,0% po 120 godzinach [107].

Choć lignina i jej pochodne stanowią obiecujące „zielone” domieszki do kompozytów cementowych, ich szerokie zastosowanie pozostaje ograniczone. Najskuteczniejszymi plastyfikatorami w tej grupie są lignosulfoniany, jednak ich dostępność znacząco zmniejszyła się wraz z wypieraniem procesu siarczynowego przez technologię kraft. Obecnie to lignina kraft dominuje na rynku lignin technicznych, co stwarza wyzwanie związane z jej bezpośrednim wykorzystaniem w inżynierii materiałowej. Aby dostosować ten biopolimer do zastosowań w kompozytach cementowych, konieczne są modyfikacje, które często obejmują dodatki pochodzące z ropy naftowej, co obniża ekologiczny potencjał takich

rozwiązań. Sposobem na przezwyciężenie ograniczeń wynikających z właściwości pierwotnej ligniny kraft może być jej połączenie z nanomateriałami w układy hybrydowe. Dzięki czemu uzyskuje się bardziej funkcjonalne i komplementarne domieszki do zapraw cementowych, potencjalnie poprawiające zarówno właściwości reologiczne, jak i końcowe parametry wytrzymałościowe finalnych produktów.

5. Motywacja

Nanometryczny tlenek tytanu(IV) od lat cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na swoje właściwości fotokatalityczne, które mogą stanowić odpowiedź na wyzwania związane z postępującym rozwojem przemysłowym oraz wzrastającym stężeniem zanieczyszczeń w środowisku. Jednakże w niezmodyfikowanej formie TiO_2 wykazuje najwyższą aktywność wyłącznie w zakresie promieniowania ultrafioletowego. Tymczasem promieniowanie UV stanowi zaledwie około 5% całkowitego promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi. Aby w pełni wykorzystać potencjał TiO_2 konieczne byłoby stosowanie sztucznych źródeł promieniowania UV, co znacząco ograniczyłoby zakres jego praktycznego zastosowania do wyspecjalizowanych obszarów. W związku z tym podejmuje się liczne próby modyfikacji tego półprzewodnika, zarówno z użyciem metali, jak i niemetalu, w celu przesunięcia jego aktywności w kierunku światła widzialnego. Zastosowanie fotokatalizatora aktywnego w tym zakresie widma w kompozycie cementowym może prowadzić do uzyskania materiałów o rozszerzonych właściwościach użytkowych, takich jak zdolność do oczyszczania powietrza i wody, samooczyszczania powierzchni oraz działania przeciwdrobnoustrojowego. Należy jednak podkreślić, że wprowadzając tego typu modyfikacje, konieczne jest jednocześnie monitorowanie wpływu na inne kluczowe parametry finalnych materiałów kompozytowych.

Ponadto, nanocząstki tlenku tytanu(IV), podobnie jak inne materiały o rozmiarach nanometrycznych, wykazują tendencję do agregacji i aglomeracji. Łączenie się cząstek w większe skupiska może prowadzić do osłabienia właściwości wynikających z ich małego rozmiaru, np. aktywności fotokatalitycznej. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest połączenie TiO_2 z innym składnikiem, takim jak lignina kraft, w strukturze materiału hybrydowego. Odpowiednio zaprojektowane układy hybrydowe mogą charakteryzować się lepszymi właściwościami niż ich pojedyncze komponenty. W kontekście wytwarzania takich materiałów znaczenie ma również dobór odpowiedniej metody, umożliwiającej ich otrzymanie w sposób przyjazny dla środowiska. Pożądane jest unikanie ropopochodnych modyfikatorów i rozpuszczalników, ograniczenie ilości powstających odpadów oraz zapewnienie wysokiej czystości produktu końcowego. Również istotne są aspekty praktyczne, takie jak skalowalność procesu, jego opłacalność ekonomiczna oraz możliwość wdrożenia na większą skalę przy zachowaniu powtarzalnych parametrów jakościowych.

6. Cel i zakres pracy

Nadrzędnym celem badań realizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie oraz otrzymanie funkcjonalnych materiałów hybrydowych TiO_2 /lignina kraft oraz ich zastosowanie w roli domieszek do zapraw cementowych lub napelniaczy do kompozytów polimerowych. Otrzymane produkty zostały scharakteryzowane pod kątem oceny właściwości fizykochemicznych, dyspersyjnych oraz mikrostrukturalnych, a także nowo nabytych cech, takich jak: zdolności do samooczyszczania powierzchni oraz usuwania zanieczyszczeń czy właściwości przeciwdrobnoustrojowe.

Pierwszym etapem prac, które zostały przeprowadzone w ramach zrealizowanej rozprawy doktorskiej były wnikliwe studia literaturowe, które umożliwiły zapoznanie się z aktualnym stanem wiedzy oraz identyfikację luk badawczych w zakresie wykorzystania nanocząstek tlenku tytanu(IV), a także ligniny w roli domieszek i/lub dodatków do zapraw cementowych, a także napelniaczy do kompozytów polimerowych. Przeprowadzony przegląd literatury pozwolił na sformułowanie następujących tez badawczych:

- (i) odpowiednio przeprowadzona modyfikacja tlenku tytanu(IV) umożliwia otrzymanie fotokatalizatora aktywnego w świetle widzialnym. Wprowadzenie takiego materiału w określonej ilości do matrycy cementowej prowadzi do nadania kompozytowi nowych właściwości, takich jak: zdolność do samooczyszczania, usuwania zanieczyszczeń czy działanie przeciwdrobnoustrojowe, bez pogarszania właściwości mechanicznych, w tym przede wszystkim wytrzymałości na ściskanie oraz zginanie,
- (ii) połączenie niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego węglem tlenku tytanu(IV) z ligniną kraft w celu otrzymania materiału hybrydowego prowadzi do uzyskania produktu o ulepszonych właściwościach, w stosunku do pierwotnie użytych, pojedynczych komponentów. Otrzymane układy hybrydowe mogą być skutecznie wykorzystane jako domieszki i/lub napelniacze odpowiednio do kompozytów cementowych czy polimerowych. Dodatkowo obecność ligniny w materiale hybrydowym poprawia dyspersję nanocząstek TiO_2 w matrycy kompozytu.

W celu weryfikacji postawionych tez badawczych przeprowadzono szereg badań z wykorzystaniem różnego rodzaju metod badawczych czy technik pomiarowych, które zostały podzielone na następujące etapy:

(i) wytypowanie najbardziej reprezentatywnej formy nano-TiO₂, która w niezmodyfikowanej postaci wykazuje najkorzystniejsze właściwości, w tym cechuje się wysoką aktywnością fotokatalityczną:

- określenie właściwości fizykochemicznych, w tym dyspersyjnych oraz strukturalnych zastosowanych tlenków oraz ich aktywności fotokatalitycznej wobec promieniowania ultrafioletowego,
- wytypowanie najkorzystniejszej ilości nano-TiO₂ do zastosowania jako domieszki w kompozytach cementowych,
- ocena właściwości wytrzymałościowych, mikrostrukturalnych, fotokatalitycznych oraz przeciwdrobnoustrojowych powstałych kompozytów.

(ii) uzyskanie kompozytu cementowego wykazującego zdolność do degradacji zanieczyszczeń organicznych pod wpływem światła widzialnego:

- modyfikacja wybranych tlenków tytanu(IV) węglem w celu uzyskania fotokatalizatora aktywnego w świetle widzialnym oraz charakterystyka powstałych materiałów,
- ocena właściwości otrzymanych kompozytów cementowych, w zakresie badań wytrzymałościowych, reologicznych, strukturalnych oraz aktywności fotokatalitycznej i przeciwdrobnoustrojowej.

(iii) ograniczenie tendencji nanocząstek TiO₂ do agregacji w matrycy cementowej i polimerowej poprzez wykorzystanie odpadowej ligniny:

- wytworzenie oraz charakterystyka materiałów hybrydowych zawierających w swojej strukturze ligninę oraz komponent nieorganiczny w postaci pierwotnego lub zmodyfikowanego TiO₂,
- ocena wpływu otrzymanych materiałów hybrydowych na właściwości funkcjonalne kompozytów cementowych i polimerowych.

Należy w tym miejscu także wspomnieć, że tematyka badawcza realizowana w ramach niniejszej dysertacji doktorskiej ma charakter interdyscyplinarny, obejmuje bowiem zagadnienia z zakresu nauk chemicznych, inżynierii materiałowej oraz budownictwa zrównoważonego.

7. Wykaz artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

A1

P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>; IF = 5,3; MNiSW = 100

A2

P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747.

<https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107747>; IF = 6,7; MNiSW = 140

A3

P. Jędrzejczak, M.N. Collins, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, *The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – A comprehensive review*, International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 624-650.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125>; IF = 7,7; MNiSW = 100

A4

P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>; IF = 10,8; MNiSW = 200

A5

P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Klapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>; **IF = 7,7; MNiSW = 100**

A6

P. Jędrzejczak, B. Podkościelna, M. Janczarek, A. Kosmalska-Olańska, M.N. Collins, A. Masek, Ł. Klapiszewski, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>; **IF = 7,7; MNiSW = 100**

A7

P. Jędrzejczak, M. Cegłowski, K. Bula, Ł. Klapiszewski, *The influence of TiO₂-lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties*, Polymers 16 (2024) 474.

<https://doi.org/10.3390/polym16040474>; **IF = 4,7; MNiSW = 100**

Podsumowanie wskaźników naukowych

Sumaryczny IF = 50,6 (IF w przeliczeniu na publikację: ~7,2)

Suma punktów MNiSW/MEiN = 840 (punkty w przeliczeniu na publikację: 120)

8. Osiągnięcia badawcze na podstawie opublikowanych prac

8.1. Wprowadzenie

Wyniki uzyskane w trakcie prowadzonych badań zostały zaprezentowane w siedmiu publikacjach naukowych, tworzących spójny cykl tematyczny oraz posłużyły jako podstawa do weryfikacji tez badawczych postawionych w niniejszej dysertacji. Ponadto, przeprowadzone eksperymenty oraz analiza otrzymanych rezultatów umożliwiły realizację zakładanych celów. W niniejszym rozdziale omówiono najistotniejsze wyniki uzyskane w trakcie realizacji prac badawczych. Pierwsza z postawionych tez badawczych dotyczy modyfikacji tlenku tytanu(IV) w celu uzyskania materiału aktywnego w świetle widzialnym. Aby jednak otrzymać skuteczny fotokatalizator, w pierwszej kolejności należało wytypować reprezentatywne formy TiO_2 do modyfikacji. Z tego względu pierwszy etap badań, opisany w pracy [A1], obejmował wybór TiO_2 , które już w swojej pierwotnej postaci wykazują najbardziej korzystne parametry. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury wybrano sześć różnych form tlenków tytanu(IV), które następnie scharakteryzowano pod kątem właściwości fizykochemicznych, dyspersyjnych, mikrostrukturalnych oraz aktywności fotokatalitycznej w warunkach naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym. Dodatkowo, określono ich wpływ na szereg właściwości uzyskanych z ich udziałem kompozytów cementowych, takich jak: właściwości reologiczne, wytrzymałość na ściskanie oraz zginanie, porowatość, odporność na obniżoną temperaturę, działanie przeciwdrobnoustrojowe oraz zdolność do samooczyszczania. W pracy skupiono się również na ocenie wpływu ilości domieszki TiO_2 , w celu wytypowania najkorzystniejszej jej zawartości. Pomocna w tym celu okazała się metoda planowania eksperymentów (z ang. *Design of Experiments*, DoE), która w sposób systematyczny i strukturalny pozwoliła na zrozumienie relacji przyczynowo-skutkowej w realizowanych procesach.

W pracy [A2] skupiono się na modyfikacji wybranych fotokatalizatorów, aby uzyskać materiał aktywny w świetle widzialnym. W tym celu zdecydowano się przeprowadzić modyfikację węglem, którego źródło stanowił glikol etylenowy. Otrzymane w ten sposób fotokatalizatory poddano charakterystyce fizykochemicznej oraz strukturalnej, a także oceniono ich aktywność fotokatalityczną zarówno w świetle UV, jak i widzialnym. Zmodyfikowane tlenki zostały następnie zastosowane jako domieszki do kompozytów cementowych, w celu określenia ich wpływu na właściwości świeżej, jak i dojrzałej zaprawy cementowej. Oceniono między innymi: wytrzymałość na ściskanie oraz zginanie, konsystencję

oraz zdolność do degradacji zanieczyszczeń pod wpływem promieniowania UV i światła widzialnego.

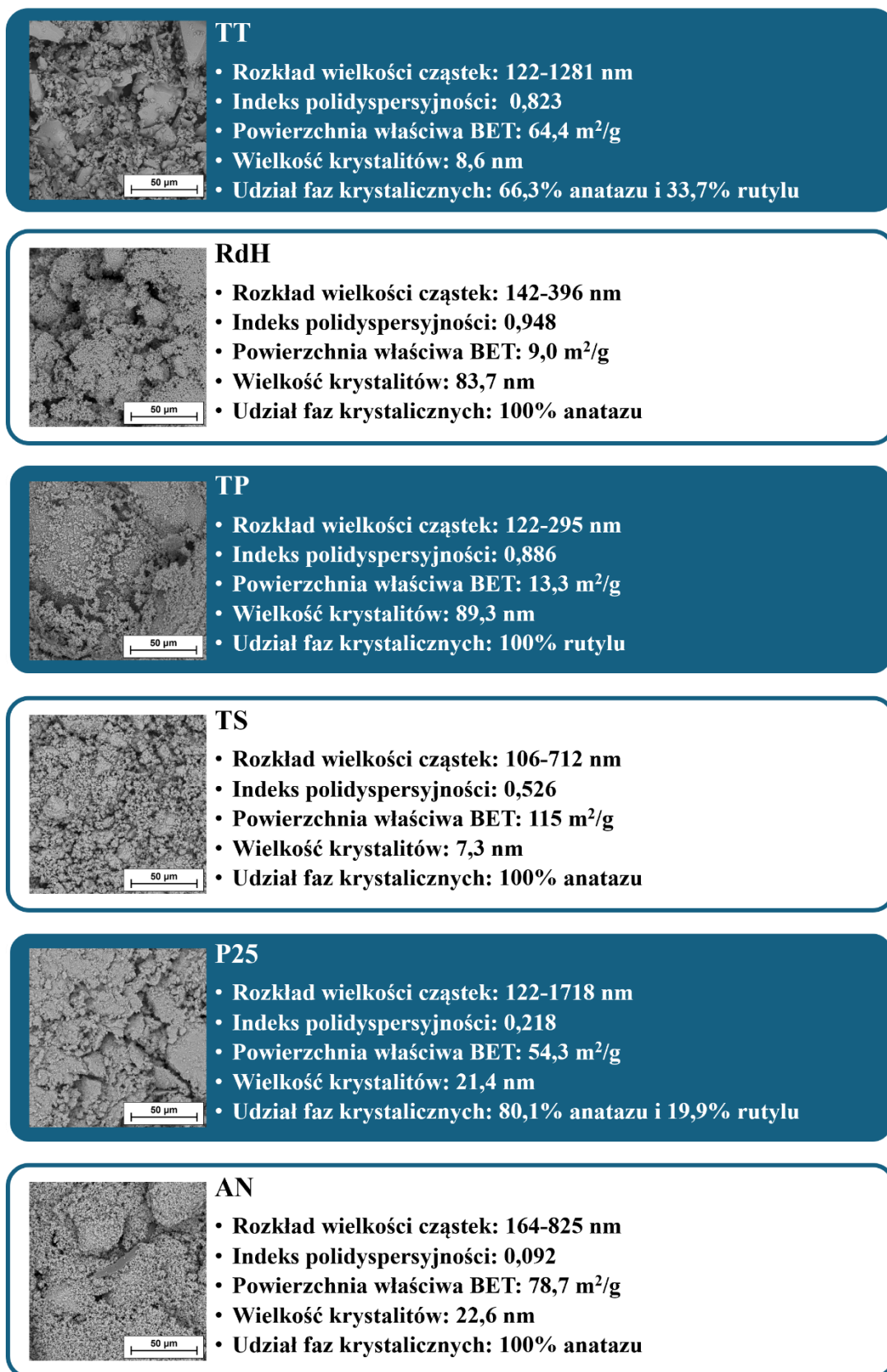
Istotnym elementem w weryfikacji drugiej z postawionych tez było studium literaturowe dotyczące zastosowania ligniny oraz materiałów pochodnych ligniny w zrównoważonym budownictwie, którego wyniki opublikowano w artykule przeglądowym [A3]. Wnioskowano między innymi, że w przypadku wykorzystania ligniny, jako domieszki do kompozytu cementowego, można wyróżnić różne podejścia, spośród których najbardziej obiecującym i wykazującym największy potencjał jest połączenie biopolimeru z komponentem nieorganicznym, w wyniku czego powstaje materiał hybrydowy. Istotnym aspektem, który brano pod uwagę było również znalezienie rozwiązania możliwie najbardziej opłacalnego i przyjaznego dla środowiska. Dlatego w dalszych etapach badań zdecydowano się na wykorzystanie odpadowej ligniny kraft w niezmodyfikowanej formie. W kolejnych publikacjach [A4]–[A7] przeprowadzono proces otrzymywania materiałów hybrydowych z udziałem ligniny, w których stosowano następujące systemy nieorganiczne: tlenek tytanu(IV) w postaci niezmodyfikowanej, TiO_2 zmodyfikowany węglem oraz układ tlenkowy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Otrzymane hybrydy zostały scharakteryzowane pod kątem oceny właściwości fizykochemicznych, dyspersyjnych, mikrostrukturalnych oraz fotokatalitycznych, a następnie zastosowane jako domieszki do zapraw cementowych i/lub napełniacze do kompozytów polimerowych, celem określenia ich wpływu na szereg właściwości uzyskanych produktów końcowych.

8.2. Omówienie wyników zaprezentowanych w pracach [A1] oraz [A2]

Ze względu na swoje właściwości fotokatalityczne tlenek tytanu(IV) jest szeroko badany pod kątem zastosowania jako domieszka do kompozytów cementowych. Niemniej jednak, z uwagi na zróżnicowanie rodzaju stosowanego tlenku, m.in. pod względem wielkości cząstek, powierzchni właściwej, odmiany polimorficznej, a także ilości dodawanego produktu – przy uwzględnieniu faktu, że sama matryca cementowa bywa modyfikowana innymi dodatkami – pojawiły się istotne trudności w doborze odpowiedniego fotokatalizatora do dalszych badań. W związku z powyższym, w publikacji [A1] wybrano sześć różnych typów tlenku tytanu(IV) różniących się m.in. odmianą polimorficzną, wielkością krystalitów i powierzchnią właściwą, w celu oceny ich wpływu na właściwości reologiczne, strukturalne, mechaniczne, fotokatalityczne oraz przeciwdrobnoustrojowe finalnych kompozytów cementowych. Spośród analizowanych tlenków znalazły się cztery komercyjne: (i) anataz o wysokim stopniu

krystaliczności, zakupiony w firmie Honeywell (wcześniej znanej pod nazwą Riedel-de Haën) – **RdH**, (ii) TiO_2 , pokryty powierzchniowo związkami glinu i modyfikowany hydrofilowymi związkami organicznymi, wykorzystywany jako biały pigment o nazwie handlowej TYTANPOL® R-001, dostarczony przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. (**TP**), (iii) tlenek tytanu(IV) o nazwie handlowej Aeroxide® P25, w skład którego wchodził zarówno anataz, jak i rutyl, zakupiony w firmie Sigma-Aldrich (aktualnie Merck Group) – **P25** oraz (iv) TiO_2 o krystalograficznej formie anatazu, także z firmy Sigma-Aldrich (aktualnie Merck Group) – **AN**. Oprócz tego zdecydowano się na użycie dwóch tlenków tytanu(IV) zsyntezowanych z różnych prekursorów. W przypadku pierwszego tlenku, zsyntezowanego z izopropanolanu tytanu(IV), wykorzystano metodę zol-żel i otrzymano TiO_2 stanowiący mieszaninę anatazu i rutylu (**TT**). Z kolei drugi tlenek otrzymano z siarczanu tytanylu, w wyniku reakcji hydrolizy w kontrolowanym pH wynoszącym 5,5 (**TS**). Najważniejsze informacje dotyczące zakresów wielkości cząstek, indeksów polidispersyjności, powierzchni właściwych BET, wielkości krystalitów oraz udziałów poszczególnych faz krystalicznych wraz z mikrofotografiami SEM, przedstawiono na rys. 8.

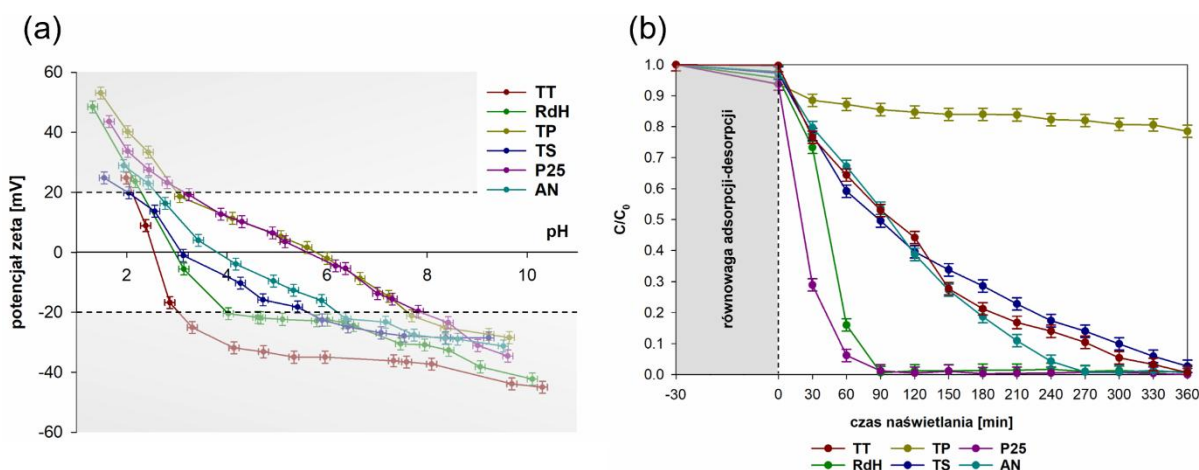
Zakresy wielkości cząstek dla produktów TT, RdH, TP, TS, P25 i AN wynoszą odpowiednio: 122–1281 nm, 142–396 nm, 122–295 nm, 106–712 nm, 122–1718 nm oraz 164–825 nm. Najmniejszy rozmiar cząstek zaobserwowano dla tlenku tytanu(IV) zsyntezowanego z siarczanu tytanylu. Ponadto, na podstawie analizy mikrofotografii SEM, można wnioskować, że każdy z użytych tlenków wykazuje tendencję do tworzenia agregatów i aglomeratów. Tendencja nanomateriałów proszkowych do tworzenia większych struktur jest powszechnie występującym zjawiskiem, niejednokrotnie zmniejszającym pozytywne efekty zastosowania takich produktów [108, 109]. Najbardziej jednorodne pod względem dyspersyjnym i mikrostrukturalnym okazały się komercyjne produkty P25 i AN, dla których indeksy polidispersyjności wynoszą odpowiednio: 0,218 i 0,092. Analizując dane uzyskane dla powierzchni właściwych BET, stwierdzono, że największą wartość tego parametru równą $115,0 \text{ m}^2/\text{g}$ odnotowano dla tlenku otrzymanego z siarczanu tytanylu (**TS**). Kolejno znalazły się tlenki AN, TT oraz P25, dla których wielkości powierzchni właściwej wyniosły odpowiednio: $78,7 \text{ m}^2/\text{g}$, $64,4 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz $54,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Analizowane tlenki różnią się także wielkością krystalitów, i tak najmniejsze krystality uzyskano dla układów zsyntezowanych zgodnie z zaproponowaną metodyką (w przypadku TS jest to 7,3 nm, zaś dla TT 8,6 nm). W przypadku tlenków P25 i AN



Rys. 8. Mikrofotografie SEM różnych rodzajów tlenków tytanu(IV) wraz z informacjami na temat: wielkości cząstek, indeksów polidispersyjności, powierzchni właściwej BET, wielkości krystalitów oraz udziału poszczególnych faz krystalicznych

wielkość krystalitów jest już 3-krotnie większa i wynosi: 21,4 nm oraz 22,6 nm. Największe krystality (wielkości równe 83,7 nm i 89,3 nm) zaobserwowano dla próbek RdH i TP.

Bardzo istotnych informacji dostarczyły wyniki analizy stabilności elektrokinetycznej wodnych dyspersji tlenków w zależności od pH. Uzyskane krzywe potencjału ζ zostały przedstawione na rys 9a. Na podstawie przebiegu krzywych wnioskowano, że zarówno komercyjne, jak i zsyntezowane formy TiO_2 wykazują wysoką stabilność elektrokinetyczną zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym. W przypadku zastosowania tychże produktów w roli domieszek do kompozytów cementowych szczególnie istotną rolę odgrywa stabilność układu w pH powyżej 8, głównie ze względu na to, że w świeżej zaprawie cementowej panuje wysoce alkaliczne środowisko.



Rys. 9. Wykresy zależności potencjału zeta od pH (a) oraz krzywe degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego (b)

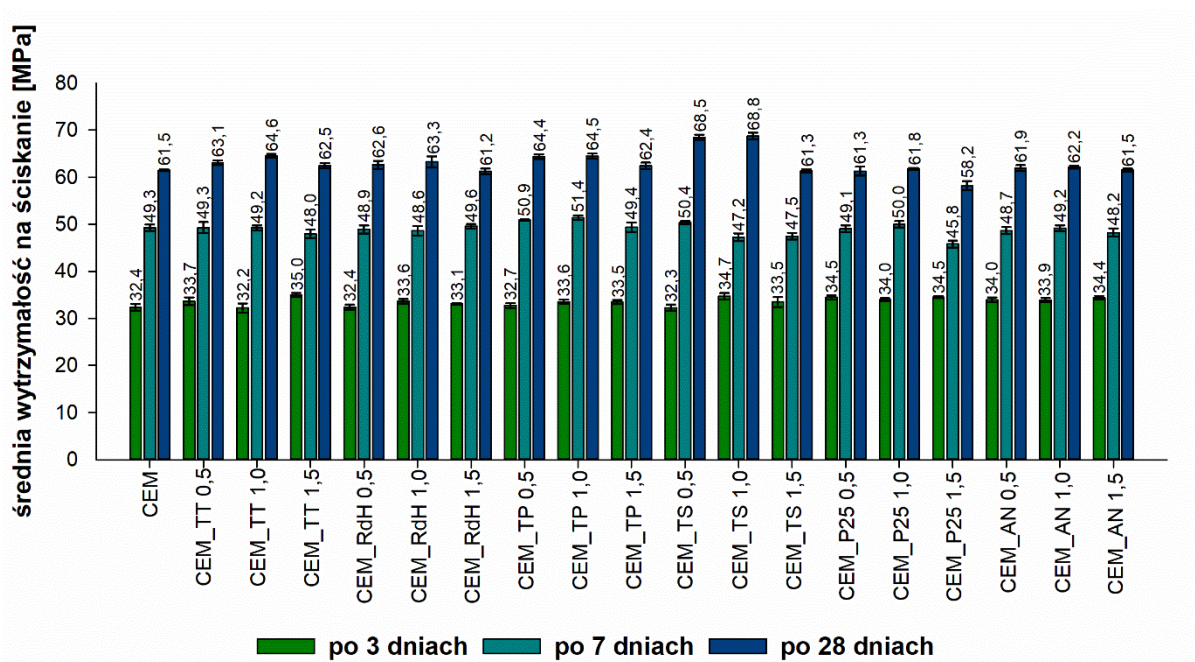
Szczególne znaczenie w omawianej pracy mają właściwości fotokatalityczne analizowanych tlenków tytanu(IV). Względne stężenia modelowego zanieczyszczenia organicznego, tj. 4-chlorofenolu, w funkcji czasu naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym, przedstawiono na rys. 9b. Jako źródło światła wykorzystano lampę UV-LED o mocy 50 W emitującej promieniowanie o długości fali 395 nm. Zaobserwowano istotne różnice w aktywności fotokatalitycznej poszczególnych tlenków. I tak największą wydajność usuwania 4-chlorofenolu (4-CP), wynoszącą 93,8% po 1 godzinie naświetlania, osiągnięto dla próbki P25. Wynika to z jednoczesnej obecności w tym fotokatalizatorze fazy anatazu (80,1%) oraz fazy rutylu (19,9%). Ten synergistyczny efekt wynika między innymi z mechanizmu heterozłącza typu II, w którym dochodzi do transferu elektronów z rutylu do anatazu, co stabilizuje rozdzielenie ładunków i spowalnia rekombinację par elektron–dziura [110].

Niemniej jednak dla innej próbki, w której występuje zarówno rutyl jak i anataz, tj. TT nie zaobserwowano wyraźnie tego efektu, co może być spowodowane tym, że czynnikiem decydującym jest tutaj stosunek anatazu do rutylu. Z kolei, w przypadku dużych cząstek rutylu, tj. próbki TP, obserwuje się najmniejszą aktywność fotokatalityczną (wydajność degradacja 4-CP wynosiła 21,5% po 6 godzinach naświetlania). Wynika to z krótszej żywotności wzbudzonych elektronów w rutylu pod wpływem promieniowania UV, w porównaniu z anatazem, co związane jest z mniej efektywną separacją ładunków, spowodowaną mniejszą liczbą grup hydroksylowych na jego powierzchni [111]. W przypadku TiO_2 występującego w formie anatazu, największą aktywność, porównywalną z P25, zaobserwowano dla próbki RdH, charakteryzującej się dużą krystalicznością. Dla tlenków TS i AN aktywność fotokatalityczna, w reakcji utleniania 4-chlorofenolu była do siebie zbliżona (całkowitą degradację 4-CP osiągnięto po 6 godzinach naświetlania), była ona jednak niższa w porównaniu do P25 i RdH, dla których całkowita degradacja nastąpiła już po 90 minutach.

W kolejnym etapie prowadzonych badań sprawdzono, jak analizowane tlenki tytanu(IV) wpływają na właściwości zapraw cementowych. W tym celu wprowadzono je do matrycy cementowej w trzech różnych udziałach, tj.: 0,5%, 1,0% oraz 1,5% wag. w stosunku do masy cementu, uzyskując odpowiednio próbki CEM_X 0,5; CEM_X 1,0 oraz CEM_X 1,5 (gdzie „X” – TT, RdH, TP, TS, P25 lub AN). Miało to na celu ocenę wpływu zarówno typu, jak i ilości poszczególnych tlenków tytanu(IV) na średnią wytrzymałość na ściskanie po 3, 7 i 28 dniach utwardzania, właściwości samoczyszczące oraz czystość mikrobiologiczną uzyskanych kompozytów cementowych.

Średnie wartości wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 i 28 dniach przedstawiono na rys. 10. Dla wszystkich analizowanych próbek, tj. zawierających TiO_2 oraz czystej zaprawy cementowej, zaobserwowano zwiększenie parametrów wytrzymałościowych wraz z upływem czasu, przy czym wzrosty te są dla wszystkich próbek porównywalne. Niemniej wprowadzenie do matrycy cementowej TiO_2 prowadzi do zwiększenia średniej wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach utwardzania, co zauważono dla większości próbek. Jest to spowodowane tym, że dobrze zdyspergowane w matrycy cementowej cząstki TiO_2 działają jako dodatkowe centra nukleacji, przyspieszając w ten sposób proces hydratacji cementu. Dodatkowo, cząstki tlenku tytanu(IV) wykazują efekt wypełniacza, tzn. wypełniają wolne przestrzenie między cząstkami cementu, prowadząc do unieruchomienia „wolnej wody”. Adsorpcja cząsteczek wody na powierzchni nanometrycznych cząstek TiO_2 skutkuje także pogorszeniem urabialności świeżej zaprawy cementowej. Największe wartości średniej wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach utwardzania stwierdzono dla domieszek zawierających 1,0% wag. TiO_2 w stosunku do masy

cementu. Dalsze zwiększanie zawartości nanocząstek tlenku w matrycy cementowej prowadzi do niekorzystnych zjawisk, takich jak ich agregacja i aglomeracja. W efekcie w kompozycie powstają obszary o obniżonych parametrach wytrzymałościowych, co skutkuje spadkiem średniej wytrzymałości na ściskanie. Z tej przyczyny, w dalszych badaniach zdecydowano się skupić na kompozytach cementowych zawierających 1,0% wag. TiO_2 w stosunku do masy cementu. Dodatkowo, co warto odnotować, spośród wszystkich analizowanych próbek, największą wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach utwardzania, wynoszącą 68,8 MPa, stwierdzono dla próbki CEM_TS 1,0, co może wynikać z rozwiniętej powierzchni właściwej tlenku zsyntezowanego z siarczanu tytanu równą $115,0 \text{ m}^2/\text{g}$.



Rys. 10. Średnie wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 i 28 dniach utwardzania uzyskane dla próbki referencyjnej CEM oraz kompozytów cementowych zawierających TiO_2

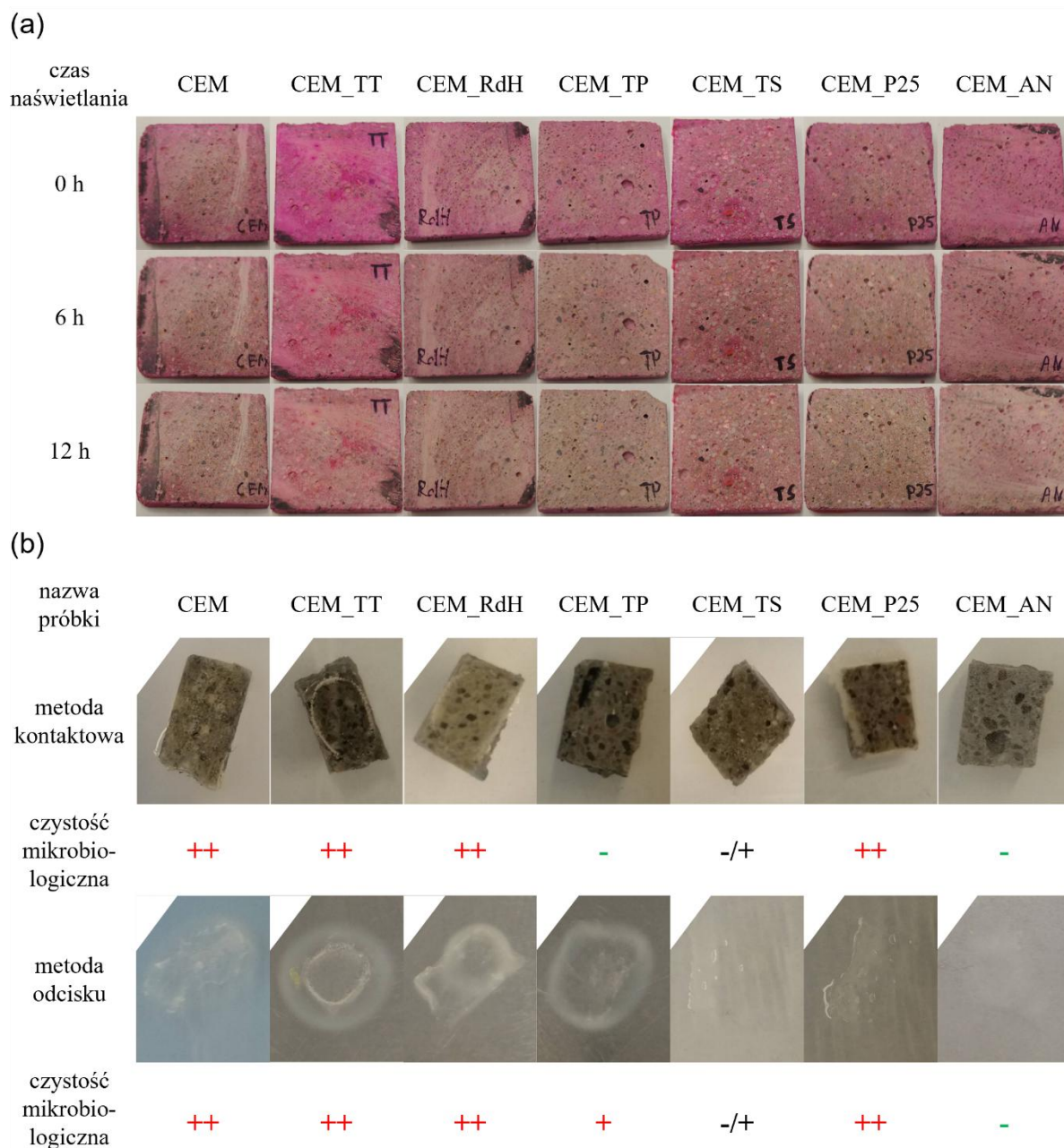
Do oceny aktywności fotokatalitycznej zdecydowano się przeprowadzić test właściwości samoczyszczących w procesie odbarwiania kompozytu cementowego, na którym osadzono barwnik – rodaminę B. Tak przygotowane próbki naświetlano promieniowaniem UV przez 6 i 12 godzin. Zaobserwowane zmiany zarejestrowano z wykorzystaniem aparatu cyfrowego i zestawiono na rys. 11a. Najmniejszy stopień odbarwienia kompozytu stwierdzono dla próbki referencyjnej niezawierającej w swojej strukturze nanometrycznego TiO_2 . Wprowadzenie tlenku tytanu(IV) do zaprawy cementowej skutkowało większym stopniem odbarwienia, na skutek fotokatalitycznej degradacji rodaminy B, przy czym największe wydajności

degradacji, odnotowano dla próbek zawierających najbardziej aktywne odmiany TiO_2 , tj.: CEM_P25 oraz CEM_RdH.

W celu oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych tlenków tytanu(IV) przeprowadzono testy czystości mikrobiologicznej. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 11b. Dowiedziono, że kompozyt cementowy bez dodatku domieszki wykazuje podatność na skażenie biologiczne, co potwierdzają wyniki obu zastosowanych metod badawczych. Wprowadzenie do matrycy cementowej tlenków takich jak RdH, P25, TP oraz zsyntezowany TT skutkuje otrzymaniem kompozytów o właściwościach zbliżonych do próbki referencyjnej. W przypadku zaprawy zawierającej TiO_2 zsyntezowany z siarczanu tytanylu obserwuje się poprawę omawianego parametru. Jednak największą odporność na skażenie biologiczne wykazuje kompozyt cementowy, do którego otrzymania wykorzystano komercyjny tlenek o krystalograficznej formie anatazu, oznaczony jako AN. Na podstawie uzyskanych wyników wnioskowano o pozytywnym wpływie domieszki TiO_2 na spowolnienie wzrostu mikroorganizmów w materiałach cementowych.

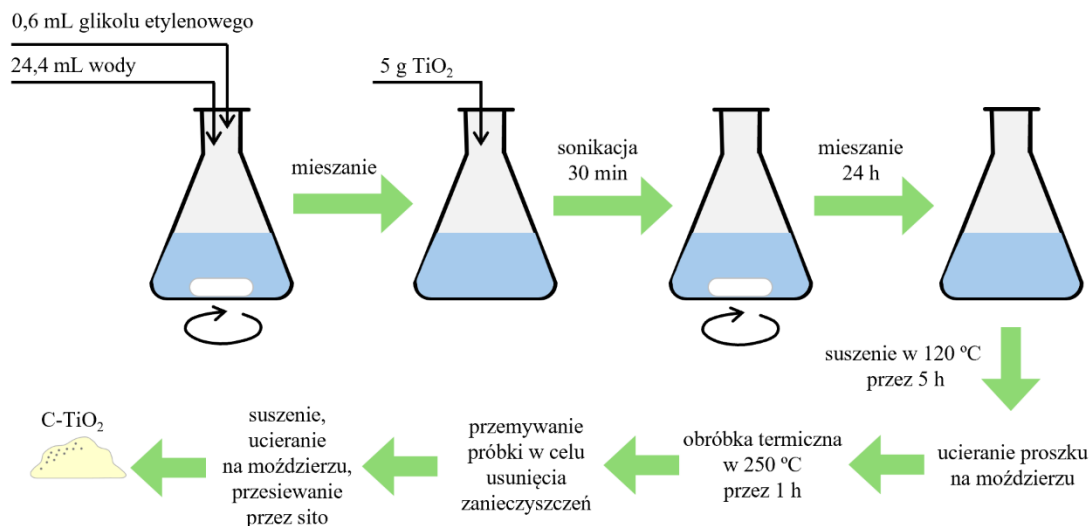
Na podstawie analizy wyników zaprezentowanych w pracy [A1], szczególnie w odniesieniu do właściwości fotokatalitycznych i przeciwdrobnoustrojowych, w dalszych badaniach zdecydowano się skupić na dwóch komercyjnych formach TiO_2 , tj.: P25 oraz AN, a także na dwóch tlenkach zsyntezowanych laboratoryjnie, mianowicie TS oraz TT. To właśnie te fotokatalizatory zostały poddane modyfikacji w kolejnej fazie badań. Ponadto ustalono, że najbardziej korzystna ilość domieszki TiO_2 wprowadzonej do matrycy cementowej, która nie pogorsza parametrów wytrzymałościowych, wynosi 1,0% wag. w stosunku do masy cementu, stąd w dalszych etapach badań zdecydowano się stosować właśnie tę zawartość tlenku.

Niezmodyfikowany tlenek tytanu(IV) wykazuje aktywność fotokatalityczną głównie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Ponieważ udział promieniowania UV w świetle widzialnym wynosi zaledwie około 5%, pełne wykorzystanie potencjału TiO_2 wymaga jego modyfikacji w celu uzyskania materiału aktywnego również w zakresie światła widzialnego (400-700 nm). W tym celu, w pracy [A2], zdecydowano się na przeprowadzenie modyfikacji wybranych tlenków węglem, którego źródło stanowił glikol etylenowy. Poglądowy schemat tego procesu przedstawiono na rys. 12. Modyfikacja obejmowała przygotowanie dyspersji TiO_2 w wodzie zawierającej glikol etylenowy, następnie obróbkę termiczną materiału, jego przemywanie, suszenie, mielenie i przesiewanie. Zmodyfikowano cztery tlenki, wytypowane w pracy [A1], uzyskując odpowiednio produkty oznaczone jako: **P25M**, **ANM**, **TSM** i **TTM**.



Rys. 11. Fotografie odbarwienia barwnika (rodaminy B) w wyniku degradacji fotokatalitycznej na kompozytach cementowych zawierających TiO_2 oraz próbce referencyjnej (CEM) (a). Cyfrowe obrazy przedstawiające wzrost drobnoustrojów (lub jego brak) na szalkach Petriego, uzyskane przy zastosowaniu metody kontaktowej oraz metody odcisku dla kompozytów cementowych z TiO_2 (b).

Obserwowana czystość mikrobiologiczna: „++” wyraźny wzrost mikroorganizmów, „+” umiarkowany wzrost mikroorganizmów, „+/-” nieznaczny wzrost mikroorganizmów oraz „-” brak wzrostu mikroorganizmów

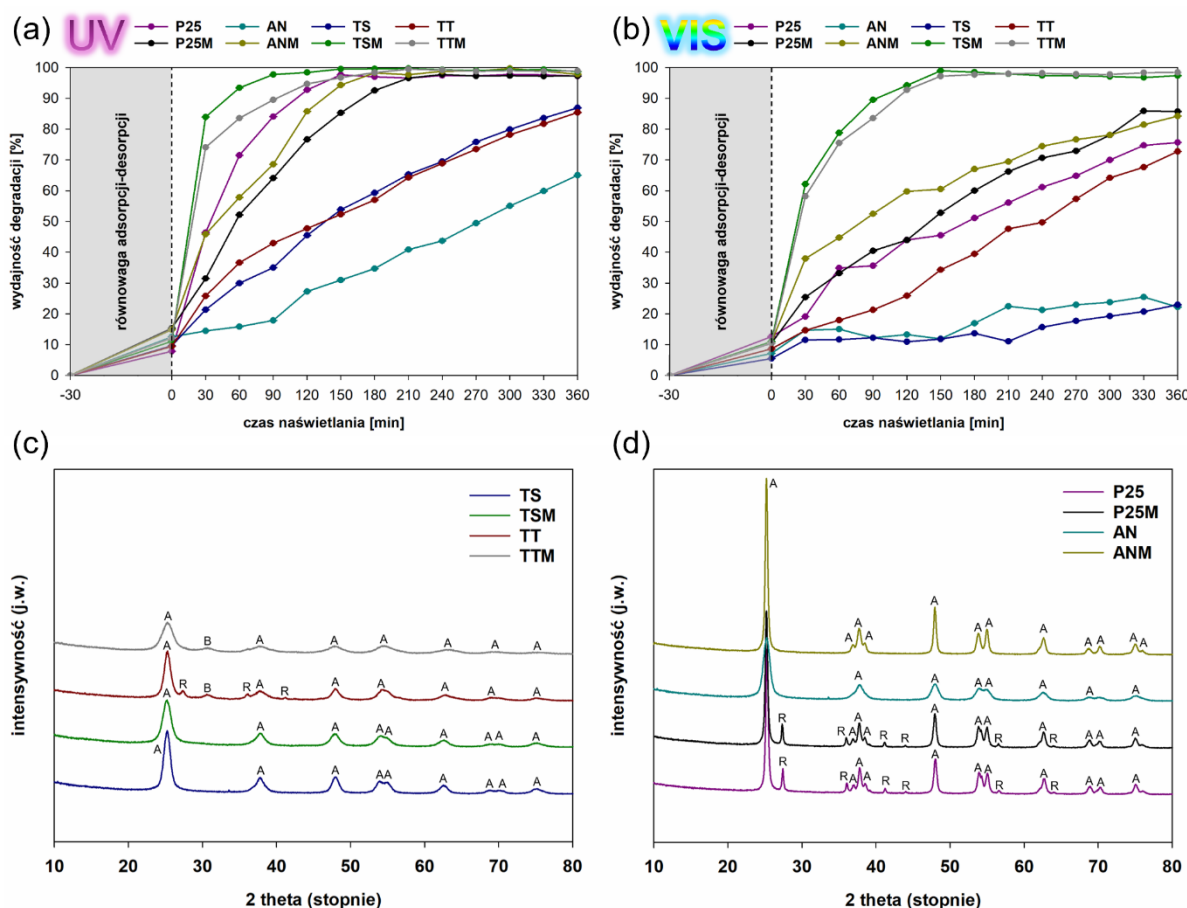


Rys. 12. Schemat procesu modyfikacji tlenku tytanu(IV) węglem, którego źródło stanowi glikol etylenowy

W przypadku omawianej pracy [A2] kluczowym było uzyskanie fotokatalizatora o zwiększonej aktywności zarówno podczas naświetlania promieniowaniem UV, jak i w świetle widzialnym. W celu oceny skuteczności zaproponowanej metody modyfikacji przeprowadzono test aktywności fotokatalitycznej w reakcji utleniania modelowego zanieczyszczenia organicznego, tj. 4-chlorofenolu. Uzyskane krzywe przedstawiające zależność wydajności degradacji 4-CP od czasu naświetlania zaprezentowano na rys. 13a i 13b. Podczas ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe najwyższą wydajność degradacji zaobserwowano dla tlenków tytanu(IV) zsyntezowanych w laboratorium, zgodnie z zaproponowaną metodyką oraz dodatkowo zmodyfikowanych węglem. W przypadku próbki TSM całkowita degradacja 4-chlorofenolu nastąpiła po 90 minutach. Zastosowanie modyfikacji węglem przyczyniło się do poprawy aktywności fotokatalitycznej trzech spośród analizowanych próbek TiO_2 podczas naświetlania UV. Jedynie w przypadku komercyjnego P25 odnotowano niewielkie zmniejszenie wydajności degradacji.

Z kolei, jeśli chodzi o aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym, emitowanym przez lampę LED (moc lampy 50 W, temperatura barwowa 4500K), to ponownie najwyższą skuteczność wykazywały zsyntezowane próbki TiO_2 zmodyfikowane węglem. W przypadku tych materiałów (TSM oraz TTM) całkowita degradacja 4-chlorofenolu następowała po około 150 minutach naświetlania. Warto podkreślić, że zaproponowana metoda modyfikacji przyczyniła się do poprawy aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym we wszystkich analizowanych próbkach. Największy wzrost aktywności zaobserwowano dla dwóch form anatazu, tj.: komercyjnego AN, jak również próbki zsyntezowanej z siarczynu tytanu, które

ze względu na brak rutylu wykazywały wcześniej bardzo niską aktywność w tym zakresie promieniowania. Na uwagę zasługuje również próbka TT (TiO_2 zsyntezowany z izopropanolanu tytanu(IV)), która w świetle widzialnym wykazuje aktywność fotokatalityczną porównywalną z komercyjnym P25. Wynika to z faktu, że te tlenki stanowią mieszaninę obu form krystalograficznych (rys. 13c oraz 13d).



Rys. 13. Krzywe wydajności degradacji w funkcji czasu naświetlania układu reakcyjnego lampą emitującą promieniowanie UV (a) i światło widzialne (b). Dyfraktogramy uzyskane dla pierwotnych, jak i zmodyfikowanych TiO_2 zsyntezowanych zgodnie z zaproponowaną metodyką – TS i TT (c) oraz produktów komercyjnych – P25 i AN (d)

W kolejnym etapie wszystkie próbki wykorzystanych tlenków, zarówno w formie pierwotnej, jak i zmodyfikowanych węglem, zastosowano jako domieszki do kompozytów cementowych. Ilość tlenku tytanu(IV) wprowadzana do matrycy cementowej wynosiła 1,0% wag. w stosunku do masy cementu. Oprócz TiO_2 , skład zapraw cementowych obejmował: 450 g cementu, 225 mL wody zarobowej oraz 1350 g kruszywa normowego. Powstałe w ten sposób kompozyty scharakteryzowano pod kątem właściwości, zarówno w stanie świeżej

zaprawy, jak i po dojrzewaniu. W tabeli 2 zestawiono uzyskane wyniki, obejmujące m.in.: wartości rozpliwów, ciepło hydratacji, średnie wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 i 28 dniach dojrzewania oraz całkowitą porowatość otwartą ψ .

Niezmodyfikowane tlenki tytanu(IV), głównie ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą, wykazują tendencję do wiązania cząsteczek wody, co prowadzi do pogorszenia urabialności świeżej zaprawy cementowej. W przeprowadzonym teście stolika rozpliwowego zaobserwowano, że wartości rozpliwów mieściły się w zakresie od 145 mm do 170 mm, przy czym najwyższe uzyskano dla zaprawy referencyjnej (bez dodatku TiO_2) oraz próbki CEM_ANM. Co ciekawe, stwierdzono, że modyfikacja przyczynia się do zmniejszenia negatywnego wpływu TiO_2 na urabialność świeżej zaprawy. Należy jednak pamiętać, że aby zapewnić odpowiednie właściwości plastyczne kompozytu, konieczne jest stosowanie domieszek uplastyczniających.

W toku badań określono również wpływ TiO_2 na ciepło hydratacji kompozytów cementowych. Największą wartość tego parametru po 72 godzinach, wynoszącą 390 J/g, uzyskano dla próbki referencyjnej (CEM). Wprowadzenie TiO_2 do matrycy cementowej, zarówno w formie pierwotnej, jak i zmodyfikowanej węglem, skutkuje obniżeniem wartości ciepła hydratacji po 72 godzinach. Stąd można wnioskować, że tlenek tytanu(IV), bez względu na formę, pełni funkcję inertej domieszki, nie wykazując aktywności pucolanowej, a jego cząstki działają jako centra nukleacji produktów hydratacji.

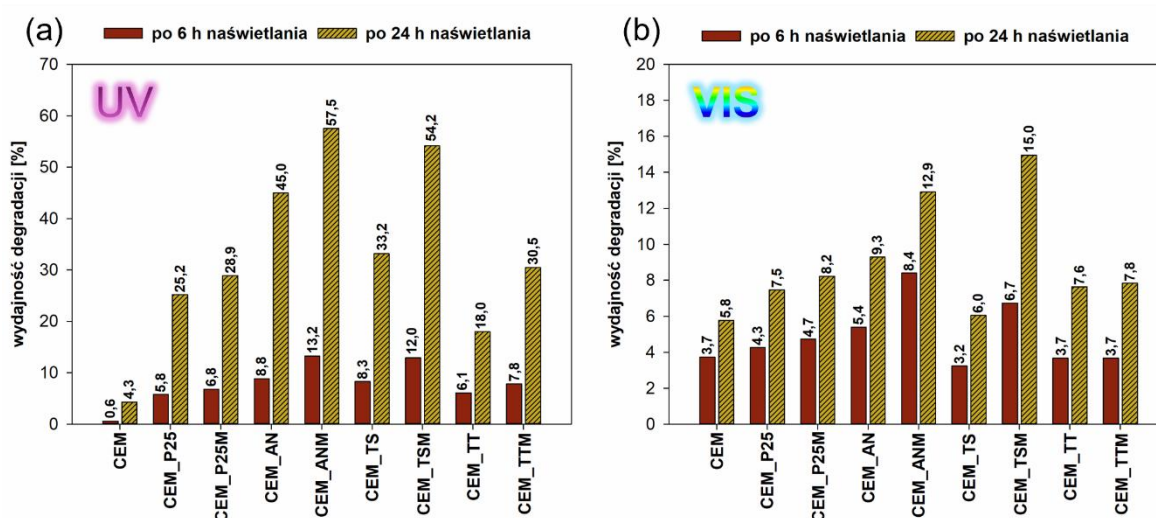
Użyteczność danego kompozytu cementowego w dużej mierze zależy od jego parametrów wytrzymałościowych. Z tego względu przeprowadzono testy wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 i 28 dniach dojrzewania. Stwierdzono, że dodatek TiO_2 w ilości 1,0% wag. w stosunku do masy cementu prowadzi do zwiększenia tego parametru. Największą poprawę wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach hydratacji zaobserwowano dla próbek zawierających TS oraz TSM. Średnie wartości wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania dla tych produktów były wyższe od próbki referencyjnej odpowiednio o 16,7% i 16,5%. Zmiany te są wynikiem obecności nanocząstek TiO_2 , które w matrycy cementowej działają jako dodatkowe centra krystalizacji produktów hydratacji, a także pełnią funkcję mikro-wypełniacza. Kompozyty cementowe zawierające tlenek tytanu(IV) wykazują także bardziej zwartą strukturę, co potwierdzono na podstawie wyników porowatości zmierzonej z wykorzystaniem techniki porozymetrii rtęciowej (MIP). W większości analizowanych próbek stwierdzono zmniejszenie przywołanej porowatości w wyniku wprowadzenia TiO_2 do matrycy cementowej.

Tabela 2. Wielkości rozplywów, wartości ciepła hydratacji, średnie wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 i 28 dniach dojrzewania oraz całkowite porowatości otwarte uzyskane dla kompozytów cementowych bez, jak i z udziałem TiO₂, zarówno w formie zmodyfikowanej węglem jak i pierwotnej

nazwa próbki	wielkość rozplywu [mm]	ciepło hydratacji [J/g]				średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa]			całkowita porowatość otwarta ψ [%]
		12 h	24 h	48 h	72 h	po 3 dniach	po 7 dniach	po 28 dniach	
CEM	170 ± 5	182	291	363	390	28,7 ± 0,3	34,1 ± 0,6	56,8 ± 0,5	14,8
CEM_P25	150 ± 3	195	277	333	355	34,3 ± 0,5	41,8 ± 0,5	56,8 ± 0,3	9,8
CEM_P25M	160 ± 3	191	286	352	378	33,9 ± 0,3	44,4 ± 0,3	57,5 ± 1,0	12,6
CEM_AN	165 ± 5	204	290	347	368	34,0 ± 0,4	46,4 ± 0,7	62,3 ± 0,5	11,6
CEM_ANM	170 ± 5	180	288	351	377	35,2 ± 0,3	45,6 ± 0,5	60,1 ± 0,5	11,9
CEM_TS	155 ± 3	181	274	341	369	33,5 ± 0,3	42,5 ± 0,4	66,3 ± 0,5	13,5
CEM_TSM	165 ± 5	182	293	361	387	33,7 ± 0,4	44,7 ± 0,5	66,2 ± 0,4	14,3
CEM_TT	145 ± 5	167	278	346	373	31,8 ± 0,4	40,4 ± 0,7	61,3 ± 0,9	12,7
CEM_TTM	155 ± 3	165	263	348	385	31,9 ± 0,4	42,9 ± 0,7	60,6 ± 0,8	15,9

Jedynie w przypadku próbki CEM_TTM można zaobserwować nieznaczny wzrost tego parametru, w porównaniu z próbką referencyjną – z 14,8% do 15,9%.

Istotnym elementem badań było także określenie aktywności fotokatalitycznej otrzymanych kompozytów cementowych podczas ekspozycji na promieniowania ultrafioletowe, jak i światło widzialne. W tym celu przeprowadzono test aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego, w tym przypadku fenolu, wobec dwóch różnych źródeł promieniowania. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 14. Podczas naświetlania kompozytów cementowych promieniowaniem ultrafioletowym wydajność degradacji zanieczyszczenia była znacznie wyższa dla próbek zawierających tlenek tytanu(IV) niż dla czystego kompozytu cementowego. Podobnie jak w przypadku proszków stwierdzono, że poprzez modyfikację TiO_2 węglem poprawie ulega aktywność fotokatalityczna wobec promieniowania ultrafioletowego. Największe wydajności degradacji zaobserwowano dla próbek CEM_ANM oraz CEM_TSM, które wynosiły odpowiednio: 57,5% oraz 54,2%. Aktywność fotokatalityczna otrzymanych kompozytów podczas naświetlania światłem widzialnym jest znacząco niższa niż w układach wykorzystujących promieniowanie UV. Największą wydajność degradacji, wynoszącą 15,0%, zaobserwowano dla próbki CEM_TSM. Zadowalające właściwości fotokatalityczne, wobec światła widzialnego, stwierdzono także dla próbki CEM_ANM, a więc kolejnego układu zawierającego tylko odmianę TiO_2 w formie anatazu zmodyfikowanego węglem.



Rys. 14. Wydajności degradacji kompozytów cementowych zawierających zarówno pierwotne, jak i zmodyfikowane węglem formy TiO_2 podczas ekspozycji na promieniowanie UV (a) i światło widzialne (b)

Na podstawie uzyskanych w pracach [A1] oraz [A2] wyników można potwierdzić postawioną tezę badawczą, że odpowiednia modyfikacja tlenku tytanu(IV), w tym przypadku węglem, którego źródło stanowił glikol etylenowy, umożliwia otrzymanie fotokatalizatora aktywnego w świetle widzialnym. Wprowadzenie takiego materiału do matrycy cementowej w odpowiedniej ilości – nieprzekraczającej 1,0% wag. w stosunku do masy cementu – pozwala nadać kompozytowi nowe funkcjonalności, takie jak: (i) zdolność do samooczyszczania, (ii) usuwanie zanieczyszczeń czy (iii) działanie przeciwdrobnoustrojowe. Co istotne, odbywa się to bez pogorszenia właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na ściskanie i zginanie po 3, 7 i 28 dniach dojrzewania. Niemniej jednak niektóre istotne kwestie, takie jak pogorszenie urabialności świeżej zaprawy cementowej i tendencja nanocząstek do agregacji i aglomeracji stanowią ważne kwestie do rozwiązania.

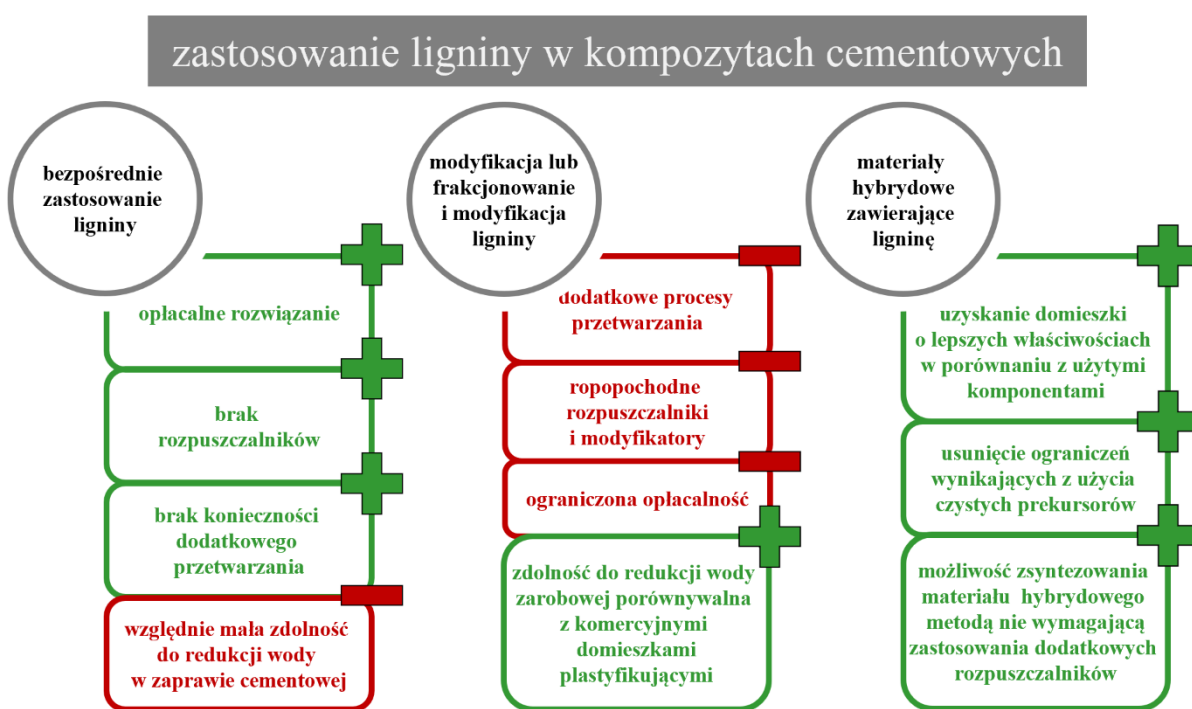
8.3. Omówienie pracy przeglądowej [A3]

Poszukiwania sposobów rozwiązania problemu agregacji i aglomeracji nanocząstek wprowadzanych do matrycy cementowej doprowadziły do zwrócenia uwagi na ligninę i jej pochodne jako potencjalne środki wspomagające ich równomierne rozproszenie. W publikacji [A3] dokonano obszernego przeglądu literatury w zakresie zastosowania ligniny i jej pochodnych w zrównoważonym budownictwie, m.in. jako domieszki do kompozytów cementowych, materiału wykorzystywanego w produkcji sztywnych pianek poliuretanowych, farb i powłok, żywic fenolowych i epoksydowych, a także jako zamiennik bitumu w produkcji asfaltu.

Koncepcja zastosowania ligniny i jej pochodnych jako domieszek do kompozytów cementowych wynika z dużej dostępności tych materiałów, ich względnie niskiej ceny oraz charakterystycznych właściwości, takich jak: zdolność do generowania oddziaływań elektrostatycznych, występowania zawady przestrzennej, a także zdolności do łączenia się ze związkami nieorganicznymi. W przypadku zastosowania ligniny w roli domieszki do kompozytu cementowego wyodrębniono trzy podejścia, tj.: (i) bezpośrednie zastosowanie ligniny, (ii) uprzednią modyfikację lub frakcjonowanie i modyfikację ligniny oraz (iii) połączenie ligniny z komponentem nieorganicznym w strukturę materiału hybrydowego. Każde z tych rozwiązań wykazuje pewne zalety i wady, które przedstawiono na rys. 15.

Bezpośrednie zastosowanie ligniny stanowi rozwiązanie ekonomiczne i przyjazne dla środowiska, ponieważ nie wymaga użycia toksycznych rozpuszczalników ani dodatkowych etapów przetwarzania. Jednakże niezmodyfikowana lignina charakteryzuje się ograniczoną

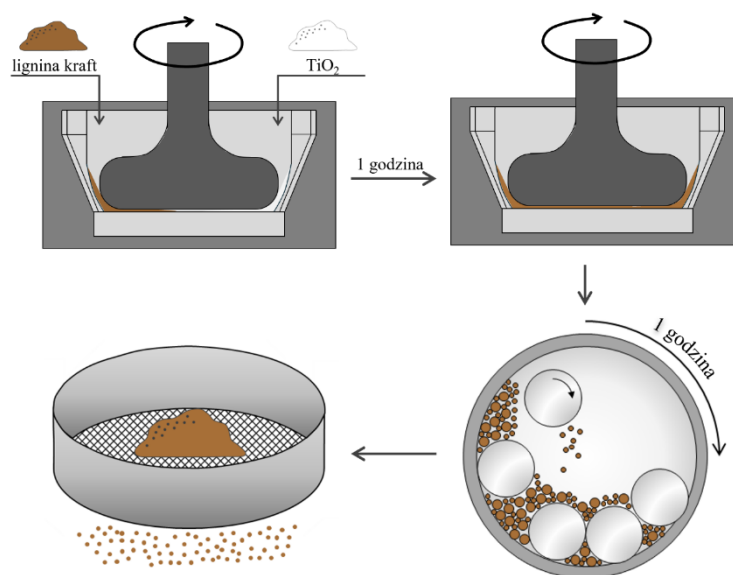
skutecznością w zakresie redukcji zapotrzebowania na wodę zarobową w mieszankach cementowych. Przeprowadzenie odpowiedniej modyfikacji lub frakcjonowania i modyfikacji biopolimeru prowadzi do uzyskania domieszki plastyfikującej o właściwościach porównywalnych z komercyjnymi produktami. Niemniej jednak dodatkowe procesy przetwarzania oraz stosowanie ropopochodnych rozpuszczalników i modyfikatorów czynią to rozwiązanie bardziej kosztownym i mniej przyjaznym dla środowiska. Trzecie podejście, tj. połączenie ligniny z komponentem nieorganicznym, w wyniku czego powstaje materiał hybrydowy, jako potencjalna domieszka do kompozytu cementowego, stanowi najbardziej obiecujące rozwiązanie zastosowania biopolimeru w zrównoważonym budownictwie. Wynika to z tego, że na skutek syntezy układu hybrydowego uzyskuje się domieszkę o lepszych właściwościach, w porównaniu z użytymi, czystymi komponentami. Dodatkowo, materiały hybrydowe można otrzymywać w sposób przyjazny dla środowiska, tj. bez stosowania ropopochodnych rozpuszczalników. W związku z powyższym w dalszych badaniach zdecydowano się skupić na materiałach hybrydowych z udziałem ligniny, zawierających komponent nieorganiczny w postaci pierwotnego TiO_2 , TiO_2 zmodyfikowanego węglem oraz układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.



Rys. 15. Sposoby zastosowania ligniny w kompozytach cementowych wraz zaletami i wadami poszczególnych rozwiązań

8.4. Omówienie wyników przedstawionych w pracach [A4] oraz [A5]

W pracach [A4] i [A5] skoncentrowano się na zastosowaniu materiałów hybrydowych opartych na ligninie, jako domieszek do kompozytów cementowych. Do ich otrzymania wykorzystano metodę mechaniczną, wybraną ze względu na liczne zalety, takie jak: (i) brak konieczności stosowania rozpuszczalników, (ii) wysoka czystość końcowego produktu oraz (iii) ograniczona ilość generowanych odpadów. Poglądowy schemat wytwarzania układów hybrydowych, m.in.: TiO_2 /lignina oraz C- TiO_2 /lignina, przedstawiono na rys. 16. Proces ten przebiegał dwuetapowo. W pierwszym etapie oba komponenty – nieorganiczny i organiczny – były jednocześnie mieszane i mielone przez godzinę w ucieraku moździerzowym, co umożliwiało wstępne rozdrobnienie i połączenie składników. Następnie układ przenoszono do młyna kulowego, gdzie poddawano go dalszej homogenizacji w celu uzyskania jednorodnego produktu końcowego. Otrzymane w ten sposób materiały przesiewano przez sito, a następnie poddawano szczegółowej charakterystyce. Gotowe hybrydy wykorzystywano jako domieszki do zapraw cementowych lub napelniacze do kompozytów polimerowych, w zależności od dalszego kierunku badań.



Rys. 16. Poglądowy schemat otrzymywania materiałów hybrydowych, na przykładzie układu TiO_2 /lignina

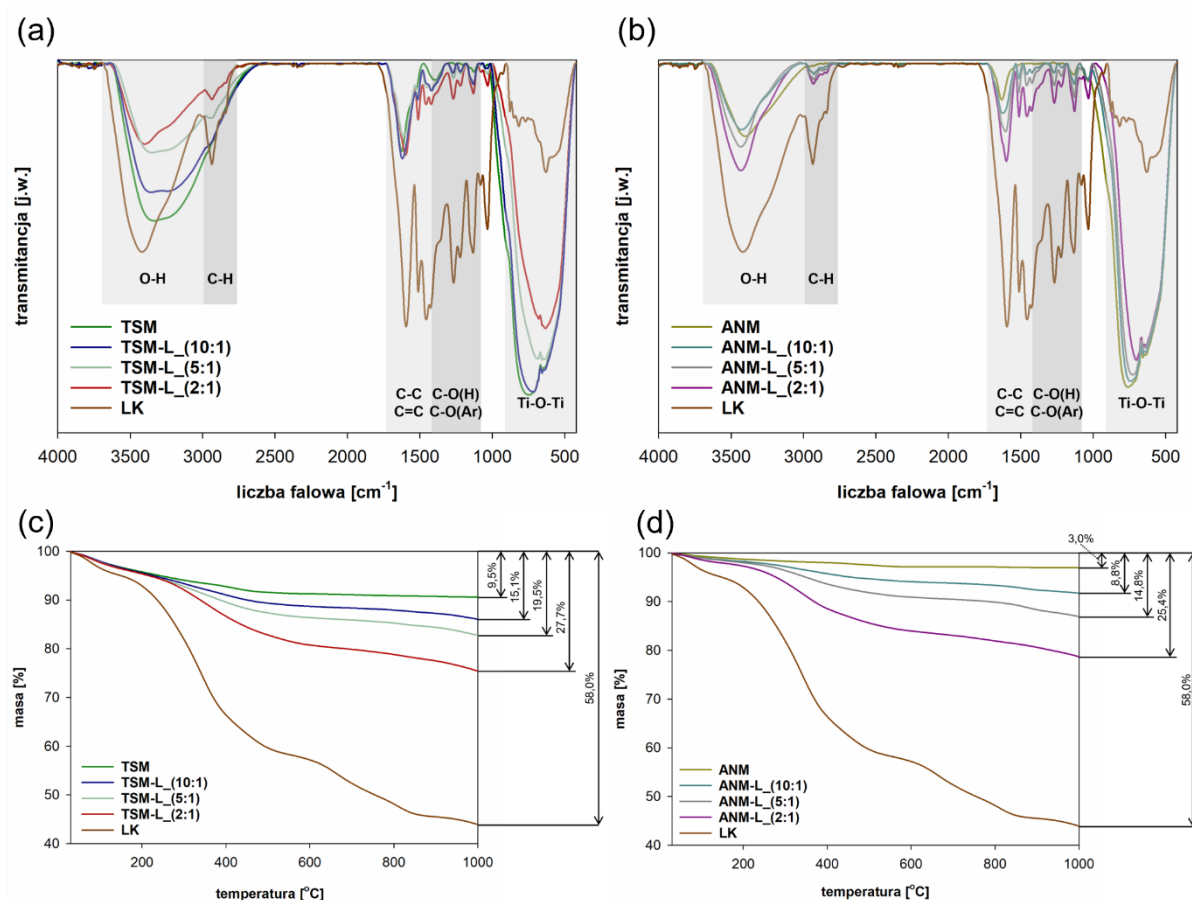
Stosunek komponentów użytych w celu otrzymania materiału hybrydowego może być zróżnicowany, co pozwala na dostosowanie właściwości końcowego produktu do określonych zastosowań. W pracy [A4] zaproponowano trzy warianty wagowe stosunku prekursorów nieorganicznego do organicznego, mianowicie: 10:1, 5:1 oraz 2:1. Jako komponent organiczny

wykorzystano ligninę kraft, natomiast część nieorganiczną stanowiły fotokatalizatory TSM lub ANM, wytypowane we wcześniejszych badaniach opisanych szczegółowo w pracy [A2], jako najbardziej obiecujące pod względem aktywności fotokatalitycznej oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowych.

W celu identyfikacji grup funkcyjnych obecnych w analizowanych materiałach, w tym hybrydowych, przeprowadzono analizę widm uzyskanych z użyciem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Dodatkowo, technika ta umożliwiła ocenę skuteczności otrzymywania materiałów hybrydowych z zastosowaniem metody mechanicznej. Na rys. 17a oraz 17b przedstawiono widma w podczerwieni uzyskane dla czystych prekursorów, tj.: ligniny kraft oraz TiO_2 modyfikowanych węglem (C- TiO_2), a także układów hybrydowych C- TiO_2 -lignina kraft. Na widmach uzyskanych dla próbek TiO_2 modyfikowanych węglem (ANM i TSM) widoczne są pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grup hydroksylowych, zlokalizowane odpowiednio przy maksimach 3404 cm^{-1} i 3342 cm^{-1} , co najprawdopodobniej wynika z obecności cząsteczek wody zaadsorbowanej na powierzchni tlenku [112, 113]. Obecność tych grup potwierdzają także pasma o maksimach przy liczbach falowych 1632 cm^{-1} i 1626 cm^{-1} , pochodzące od drgań zginających wiązań O-H [113, 114]. Z kolei pasma w zakresie liczby falowej $700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań Ti-O-Ti oraz Ti-O [112, 115]. Warto również zauważyć, że na widmach FTIR próbek TiO_2 modyfikowanych węglem nie występują pasma odpowiadające obecności grup C-H i C-O, co sugeruje, że zastosowana podczas procesu modyfikacji temperatura była wystarczająca, by doprowadzić do całkowitego rozkładu glikolu etylenowego, pełniącego rolę źródła węgla.

Na widmie FTIR uzyskanym dla ligniny kraft można zaobserwować pasma charakterystyczne dla tego biopolimeru, a mianowicie: (i) szerokie pasmo przy liczbie falowej 3419 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym grup O-H; (ii) pasma o średniej intensywności, z maksimami przy 2937 cm^{-1} i 2881 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających wiązań C-H w grupach metylowych i metylenowych; (iii) pasmo przy 2843 cm^{-1} , najprawdopodobniej odpowiadające drganiom wiązań -O-CH₃, występujących w grupach metoksyłowych; (iv) intensywne pasmo przy 1595 cm^{-1} , związane z drganiami rozciągającymi wiązań C=O – ugrupowania karbonyłowe i karboksylowe; (v) pasma przy maksimach: 1512 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} oraz 1427 cm^{-1} , wynikające z obecności drgań wiązań C-C oraz C=C w pierścieniach aromatycznych; (vi) pasmo przy liczbie falowej równej 1267 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań wiązań rozciągających C(Ar)-OH obecnych w grupach fenolowych; (vii) pasmo przy 1132 cm^{-1} , wskazujące na obecność wiązań eterowych

w łańcuchach alifatycznych oraz (viii) pasmo o maksimum przy liczbie falowej 1082 cm^{-1} przypisane drganiom rozciągającym wiązań C-O w alkoholach pierwszorzędowych [116-118].



Rys. 17. Widma FTIR prekursorów: ligniny kraft oraz TiO_2 modyfikowanych węglem (TSM i ANM), a także otrzymanych układów hybrydowych (a, b) oraz krzywe TGA uzyskane dla tychże materiałów (c, d)

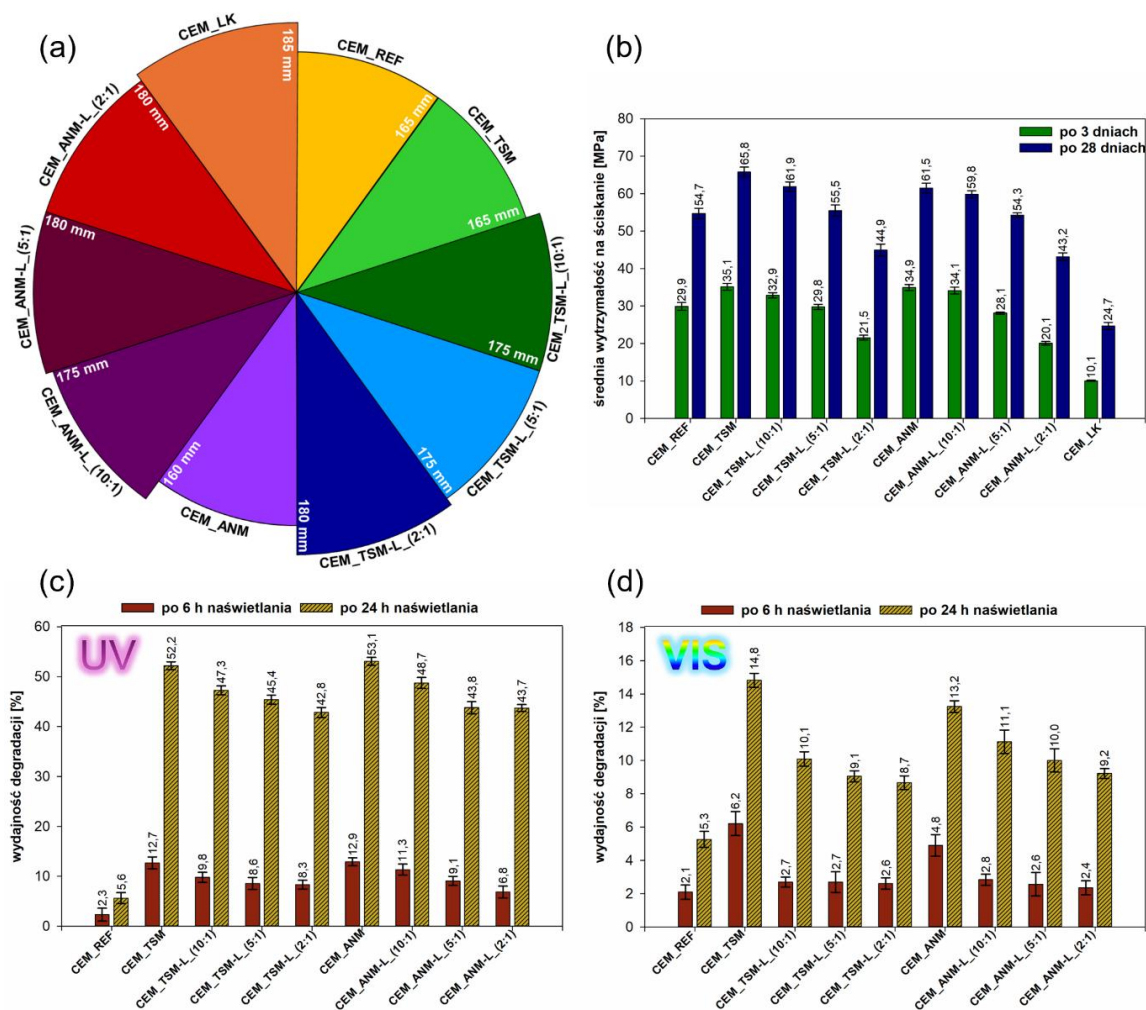
Na widmach FTIR materiałów hybrydowych TSM-lignina oraz ANM-lignina obserwuje się nie tylko pasma charakterystyczne dla czystych prekursorów, ale również różnice w ich intensywności. Zmiany te są wynikiem różnego udziału wagowego komponentów organicznego i nieorganicznego w poszczególnych próbkach. Dodatkowo, na widmach można zaobserwować subtelne przesunięcia maksimów pasm, co może świadczyć o oddziaływaniach międzyfazowych, w szczególności o tworzeniu się wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi ligniny kraft, a powierzchnią TiO_2 zmodyfikowanego węglem. Obecność takich oddziaływań wskazuje na powstanie uporządkowanej struktury na poziomie molekularnym, co pozwala zaklasyfikować otrzymane układy jako nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe klasy I. Uzyskanie tego typu struktur potwierdza skuteczność zastosowanej metody mechanicznej w procesie wytwarzania układów hybrydowych C- TiO_2 /lignina, stanowiącej

perspektywiczne rozwiązanie w kontekście zastosowań w zrównoważonych materiałach inżynierskich.

W ramach dalszych analiz oceniono przydatność materiałów hybrydowych TSM-lignina oraz ANM-lignina jako domieszek do kompozytów cementowych (rys. 18). W tym celu przeprowadzono badania obejmujące określenie parametrów reologicznych (rozpływów), średnich wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach dojrzewania, a także skuteczności degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego (fenolu) po 6 i 24 godzinach ekspozycji na promieniowanie UV oraz światło widzialne (rys. 18c oraz 18d). Źródłem promieniowania były lampy LED o mocy 50 W, emitujące promieniowanie UV o długości fali 395 nm lub światło widzialne o temperaturze barwowej 4500 K.

Uzyskane wartości rozpływów dla analizowanych zapraw cementowych mieściły się w przedziale od 160 mm do 185 mm (rys. 18a). Dodatek ligniny kraft do matrycy cementowej, w ilości 1,0% wag. względem masy cementu, przyczynił się do wyraźnego zwiększenia urabialności – z 165 mm dla próbki referencyjnej do 185 mm. W przypadku kompozytów zawierających materiały hybrydowe zaobserwowano zależność, zgodnie z którą większy udział wagowy komponentu organicznego skutkował wyższą urabialnością zaprawy. Tym samym negatywny wpływ czystego TiO_2 na właściwości reologiczne został częściowo zniwelowany dzięki obecności biopolimeru.

Analiza średnich wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych zawierających materiały hybrydowe TSM-lignina, ANM-lignina oraz ich czyste prekursory wskazuje, że obecność TiO_2 modyfikowanego węglem, a także układów hybrydowych o większym udziale komponentu nieorganicznego, przyczynia się do poprawy parametrów wytrzymałościowych zaprawy (rys. 18b). Efekt ten wynika z wcześniej już omówionych właściwości TiO_2 , tj. zdolności do pełnienia roli centrum nukleacji produktów hydratacji oraz działania jako wypełniacz. Z kolei w przypadku kompozytów cementowych zawierających hybrydy o większym udziale wagowym ligniny kraft, a także dla zaprawy CEM_LK, zaobserwowano obniżenie wytrzymałości na ściskanie. Jest to najprawdopodobniej związane ze zdolnością biopolimeru do napowietrzania mieszanki cementowej, co prowadzi do zwiększenia porowatości, a tym samym negatywnie wpływa na parametry mechaniczne [119, 120]. W związku z tym, przy projektowaniu materiałów hybrydowych C- TiO_2 /lignina kraft, istotne jest uwzględnienie tego zjawiska i optymalizacja udziału biopolimeru w strukturze hybrydy.



Rys. 18. Graficzne przedstawienie wyników: wielkości rozplywów (a), średnich wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach utwardzania (b) oraz wydajności degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego (fenolu) podczas naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym (c) i światłem widzialnym (d).

Dane przedstawiono dla kompozytów cementowych zawierających czyste komponenty, układy hybrydowe ANM-lignina kraft i TSM-lignina kraft, a także próbki referencyjnej

Głównym celem wprowadzenia TiO_2 modyfikowanego węglem oraz układów hybrydowych C- TiO_2 /lignina do zapraw cementowych było uzyskanie kompozytów wykazujących aktywność fotokatalityczną zarówno pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, jak i światła widzialnego. W tym celu przeprowadzono odpowiednie testy z użyciem dwóch źródeł promieniowania, a wyniki przedstawiono na rysunkach 18c i 18d. W obu przypadkach najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla kompozytów cementowych zawierających TiO_2 modyfikowany węglem. Podczas ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe wydajność degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego (fenolu) dla

próbek CEM_ANM i CEM_TSM wynosiła odpowiednio 53,1% oraz 52,2%. Wprowadzenie do matrycy cementowej układów hybrydowych ANM-lignina oraz TSM-lignina również zapewniło zaprawom właściwości fotokatalityczne. Zaobserwowano jednak, że wraz ze wzrostem udziału wagowego biopolimeru w materiale hybrydowym, aktywność fotokatalityczna ulega obniżeniu, co jest spowodowane zmniejszeniem zawartości fotokatalizatora w matrycy cementowej. Warto podkreślić, że dla każdego z analizowanych kompozytów wydajność degradacji fenolu po 24 godzinach naświetlania promieniowaniem UV przekroczyła 40%, co stanowi istotną poprawę w porównaniu do próbki referencyjnej, dla której wynosiła zaledwie 5,6%. Podczas stosowania lampy emitującej światło widzialne, również zaobserwowano wzrost wydajności degradacji zanieczyszczenia na skutek obecności TiO_2 modyfikowanego węglem oraz materiałów hybrydowych zawierających ten fotokatalizator. Poprawa ta była jednak wyraźnie mniejsza, w porównaniu z promieniowaniem UV. Dla najbardziej aktywnych kompozytów, tj. CEM_TSM i CEM_ANM, wydajność degradacji fenolu wyniosła odpowiednio 14,8% oraz 13,2%, co oznacza wartości 2,8 oraz 2,5 razy większe od próbki referencyjnej. Mniejsza skuteczność procesów degradacji pod wpływem światła widzialnego, w porównaniu z promieniowaniem ultrafioletowym, wynika z niższej energii fotonów światła widzialnego. Skutkuje to niższą aktywnością fotokatalityczną samych domieszek oraz wydłużonym czasem potrzebnym do degradacji zanieczyszczeń. Te wyniki są spójne z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi aktywności fotokatalitycznej samych proszków, dla których procesy degradacji pod wpływem światła widzialnego przebiegały wolniej niż w przypadku promieniowania ultrafioletowego. Niemniej jednak aktywność w świetle widzialnym odgrywa istotną rolę, szczególnie w kontekście procesów opartych na wykorzystaniu promieniowania słonecznego. Ze względu na to, że światło widzialne stanowi dominującą część widma słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi, zdolność materiałów fotokatalitycznych do działania w tym zakresie widma jest kluczowa z punktu widzenia ich zastosowania w warunkach naturalnych, np. w samooczyszczających się elewacjach, chodnikach czy innych elementach infrastruktury budowlanej.

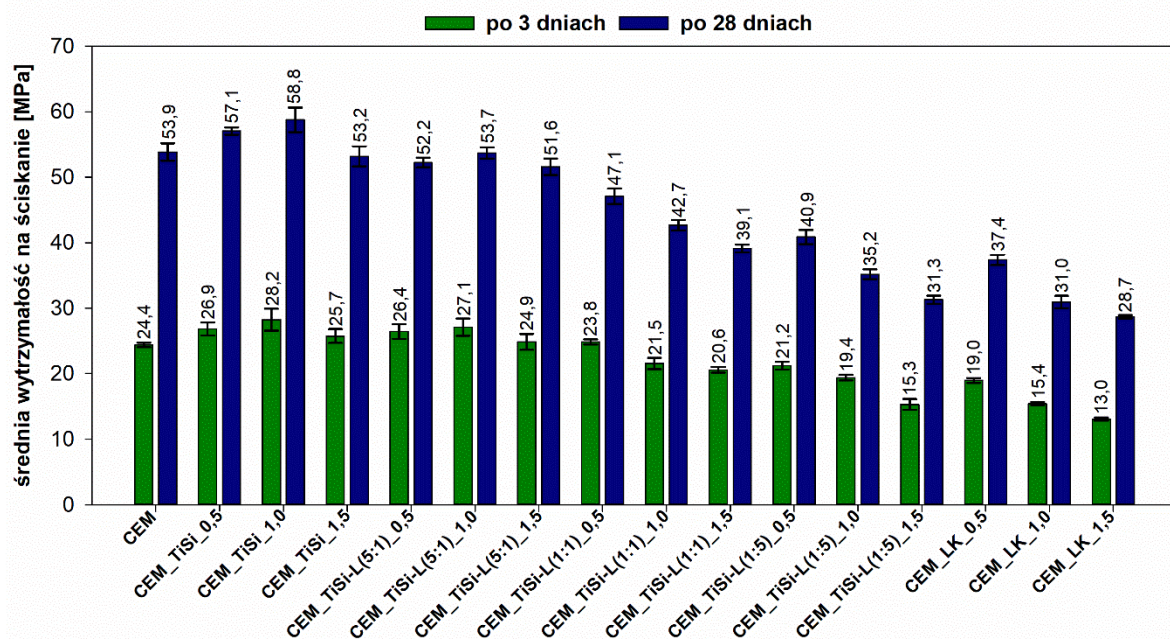
Podsumowując, zastosowanie metody mechanicznej umożliwiło skuteczne wytworzenie materiałów hybrydowych C- TiO_2 /lignina kraft, które po wprowadzeniu do matrycy cementowej, jako domieszki, pozwalają na uzyskanie kompozytów wykazujących zdolność do degradacji zanieczyszczeń zarówno pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, jak i światła widzialnego, a więc potencjalnie również w warunkach ekspozycji na promieniowanie słoneczne. Jednocześnie materiały te nie wpływają negatywnie na urabialność ani właściwości wytrzymałościowe zapraw cementowych, a w niektórych przypadkach prowadzą nawet do ich

poprawy. Uzyskane wyniki stanowią częściowe potwierdzenie drugiej z tez badawczych postawionych w niniejszej dysertacji.

W kolejnej publikacji, tj. [A5], uwagę poświęcono innemu materiałowi hybrydowemu, w którym komponent organiczny stanowiła lignina kraft, natomiast jako prekursor nieorganiczny wykorzystano układ tlenkowy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (TiSi) o stosunku wagowym składników 1:1. Do otrzymania hybryd zastosowano, podobnie jak w publikacji [A4], metodę mechaniczną, a otrzymane materiały, na podstawie analizy widm FTIR, zaklasyfikowano jako nieorganiczno-organicznych materiały hybrydowe klasy I. W pracy zaprojektowano układy hybrydowe o trzech różnych stosunkach wagowych komponentu nieorganicznego do ligniny kraft: 5:1, 1:1 oraz 1:5, uzyskując odpowiednio próbki oznaczone jako: TiSi-L(5:1), TiSi-L(1:1) oraz TiSi-L(1:5). W kolejnym etapie zastosowano je jako domieszki do kompozytów cementowych, w ilościach: 0,5%, 1,0% oraz 1,5% wag. w stosunku do masy cementu. Otrzymano w ten sposób kompozyty oznaczono jako CEM_X_0,5, CEM_X_1,0 oraz CEM_X_1,5, gdzie symbol „X” odnosi się do zastosowanego dodatku: układu tlenkowego (TiSi), ligniny kraft (LK) lub jednego z materiałów hybrydowych (TiSi-L). Odejście od przyjętej wcześniej ilości 1,0% wag. wynikało z obecności SiO_2 w domieszce, który w przeciwieństwie do inertnego TiO_2 wykazuje aktywność pucolanową, biorąc udział w procesach hydratacji cementu [121-123]. Zastosowanie SiO_2 podyktowane było rozwiniętą powierzchnią właściwą, jaką odznacza się ten tlenek [124-126] oraz korzystnym jego wpływem na właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na ściskanie i zginanie kompozytów cementowych [127-130].

W pracy [A5] oceniono średnie wytrzymałości na ściskanie uzyskanych zapraw po 3 i 28 dniach hydratacji (rys. 19), a także ich mikrostrukturę, strukturę porowatą oraz czystość mikrobiologiczną (tabela 3). Ze względu na kluczowe znaczenie właściwości wytrzymałościowych dla oceny użyteczności oraz potencjalnych obszarów zastosowania kompozytów cementowych, analizę wpływu materiałów hybrydowych TiSi-L oraz ich czystych komponentów warto rozpocząć od omówienia zmian średniej wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach dojrzewania. Najkorzystniejsze wyniki, porównywalne, a w niektórych przypadkach nawet lepsze niż dla próbki referencyjnej, uzyskano dla kompozytów zawierających układ tlenkowy TiSi oraz hybrydę TiSi-L(5:1). Najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, odpowiednio 58,8 MPa; 57,1 MPa i 53,2 MPa, zaobserwowano dla zapraw oznaczonych jako CEM_TiSi_1,0, CEM_TiSi_0,5 oraz CEM_TiSi_1,5. W przypadku materiałów hybrydowych widoczna jest wyraźna zależność – zwiększenie udziału ligniny kraft w składzie hybrydy prowadzi do obniżenia wytrzymałości

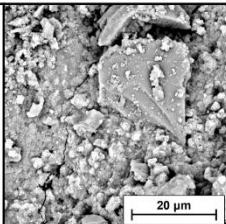
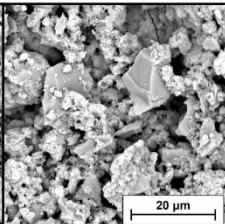
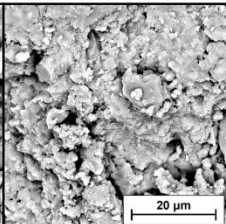
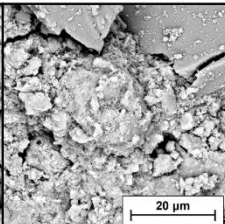
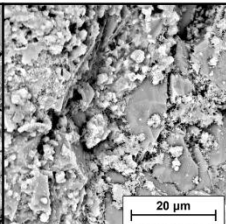
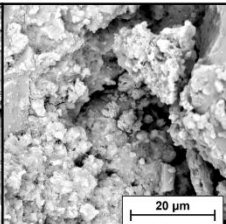
na ściskanie, zarówno po 3, jak i 28 dniach dojrzewania. Zjawisko to można przypisać właściwościom plastyfikującym ligniny. Mianowicie przy zbyt dużym udziale biopolimeru może dochodzić do wprowadzenia nadmiaru powietrza do mieszanki cementowej w trakcie mieszania, co zwiększa porowatość struktury kompozytu i tym samym negatywnie wpływa na jego parametry mechaniczne.



Rys. 19. Wpływ układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, ligniny kraft oraz materiałów hybrydowych $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /lignina kraft na średnie wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach utwardzania

W celu lepszego zrozumienia ich oddziaływania na właściwości materiału, w niniejszej pracy przeanalizowano wpływ materiałów hybrydowych TiSi-L, ligniny kraft oraz układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ na strukturę porowatą kompozytów cementowych. Stwierdzono, że obecność czystego prekursora nieorganicznego oraz hybrydy TiSi-L(5:1) w ilości 1,0% wag. w stosunku do masy cementu prowadzi do uzyskania zapraw o niższej całkowitej porowatości otwartej, odpowiednio 14,0% i 13,7%, w porównaniu do próbki referencyjnej, dla której wartość ta wynosiła 14,4%. Z kolei zastosowanie układów hybrydowych o większym udziale wagowym ligniny kraft, a także samej ligniny jako domieszki, skutkowało wyraźnym wzrostem porowatości. Dla kompozytu CEM_LK wartość tego parametru wynosiła 23,0%. Zjawisko to wskazuje, że nadmierna ilość ligniny w układzie hybrydowym prowadzi do zwiększenia porowatości kompozytu, co przekłada się na pogorszenie jego parametrów wytrzymałościowych. Dlatego przy projektowaniu materiałów hybrydowych $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /lignina, przeznaczonych jako domieszki do kompozytów cementowych, kluczowe jest uwzględnienie tego efektu i dążenie do optymalizacji udziału biopolimeru w hybrydzie.

Tabela 3. Wyniki analizy wpływu domieszek: układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, ligniny kraft oraz materiałów hybrydowych $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /lignina, na czystość mikrobiologiczną kompozytów cementowych (metoda kontaktowa, wzrostu w medium i określenie ogólnej liczby komórek bakteryjnych na podstawie pomiaru gęstości optycznej), a także uzyskane wartości całkowitej porowatości otwartej oraz mikrofotografie SEM

nazwa próbki	CEM	CEM_TiSi_1,0	CEM_TiSi-L(5:1)_1,0	CEM_TiSi-L(1:1)_1,0	CEM_TiSi-L(1:5)_1,0	CEM_LK_1,0
metoda kontaktowa						
	++	++	+	+/-	+/-	-
pomiar zmiany gęstości optycznej (OD 600)	$0,822 \pm 0,006$	$0,689 \pm 0,007$	$0,524 \pm 0,005$	$0,567 \pm 0,005$	$0,483 \pm 0,004$	$0,367 \pm 0,005$
liczba komórek bakteryjnych (metoda wzrostu w medium) [kom./mL]	$6,58 \cdot 10^8 \pm 2,05 \cdot 10^6$	$5,51 \cdot 10^8 \pm 1,89 \cdot 10^6$	$4,19 \cdot 10^8 \pm 1,75 \cdot 10^6$	$4,60 \cdot 10^8 \pm 1,48 \cdot 10^6$	$3,86 \cdot 10^8 \pm 1,38 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^8 \pm 1,19 \cdot 10^6$
całkowita porowatość otwarta ψ [%]	14,4	14,0	13,3	18,3	19,5	23,0
mikrofotografie SEM						

W kolejnym etapie badań określono wpływ analizowanych domieszek na mikrostrukturę otrzymanych kompozytów cementowych. W tym celu przeprowadzono analizę SEM. Stwierdzono, że mikrostruktura badanych próbek różni się w zależności od rodzaju zastosowanej domieszki. Obecność mikropęknięć zaobserwowano m.in. w próbce referencyjnej oraz w kompozycie CEM_LK_1,0. Niezależnie jednak od rodzaju domieszki, we wszystkich analizowanych kompozytach widoczne są typowe produkty hydratacji cementu, takie jak faza C-H oraz C-S-H. Zastosowanie układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ przyczyniło się do uzyskania bardziej zwartej i jednorodnej mikrostruktury, charakteryzującej się mniejszą ilością porów oraz równomiernie rozłożonymi produktami hydratacji. Analiza obrazów SEM próbek CEM_LK_1,0 i CEM_TiSi-L(1:5)_1,0 ujawniła niekorzystny wpływ zwiększonego udziału biopolimeru na mikrostrukturę, w szczególności wzrost liczby porów. Warto podkreślić, że w przypadku kompozytu zawierającego materiał hybrydowy z odpowiednio niewielkim udziałem wagowym ligniny obserwuje się bardziej równomierne rozmieszczenie produktów hydratacji, co może być efektem lepszej dyspersji domieszki w matrycy cementowej. Wnioski wynikające z analizy SEM są spójne z obserwacjami uzyskanymi w ramach badań wytrzymałościowych i pomiarów porowatości.

W ramach przeprowadzonych badań istotnym zagadnieniem było również określenie wpływu analizowanych domieszek na czystość mikrobiologiczną otrzymanych kompozytów cementowych. Zaobserwowano, że zarówno dodatek ligniny kraft, jak i układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ przyczynia się do ograniczenia ilości komórek mikroorganizmów do powierzchni zaprawy, co skutkuje poprawą czystości mikrobiologicznej materiału. Dla kompozytów z domieszkami hybrydowymi $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /lignina kraft zaobserwowano istotną zależność: zwiększenie udziału wagowego biopolimeru w strukturze domieszki skutkowało ograniczeniem rozwoju komórek drobnoustrojów. Oznacza to, że modyfikacja kompozytów materiałami hybrydowymi może skutecznie wspierać ich odporność biologiczną. Dzięki właściwościom przeciwdrobnoustrojowym uzyskany materiał jest bardziej odporny na kolonizację przez mikroorganizmy, które w dłuższej perspektywie mogą przyczyniać się do biologicznej degradacji i obniżenia trwałości elementów konstrukcyjnych. Zwiększona czystość mikrobiologiczna może być szczególnie istotna w zastosowaniach, gdzie powierzchnie cementowe są narażone na kontakt z wilgocią, mikroflorą środowiskową lub czynnikami sprzyjającymi rozwojowi mikroorganizmów, np. w przestrzeniach publicznych, tunelach czy systemach kanalizacyjnych.

Wyniki uzyskane w pracy [A5] oraz sformułowane na ich podstawie wnioski potwierdzają drugą tezę badawczą niniejszej dysertacji. Zakłada ona, że połączenie tlenku tytanu(IV),

w tym przypadku jako składnika układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, z ligniną kraft prowadzi do uzyskania produktu o lepszych właściwościach, niż te, które wykazują poszczególne komponenty stosowane oddzielnie. Otrzymane materiały hybrydowe mogą być skutecznie wykorzystywane jako domieszki do kompozytów cementowych, wpływając korzystnie zarówno na ich strukturę, jak i właściwości użytkowe. Obecność ligniny kraft w strukturze hybrydy przyczynia się do lepszej dyspersji nanocząstek TiO_2 w matrycy cementowej, co może znajdować odzwierciedlenie w bardziej równomiernym rozmieszczeniu produktów hydratacji. Efekt ten sprzyja poprawie jednorodności mikrostruktury kompozytu, a tym samym może wpływać na jego trwałość i wybrane właściwości mechaniczne.

8.5. Omówienie wyników stanowiących podstawę prac [A6] oraz [A7]

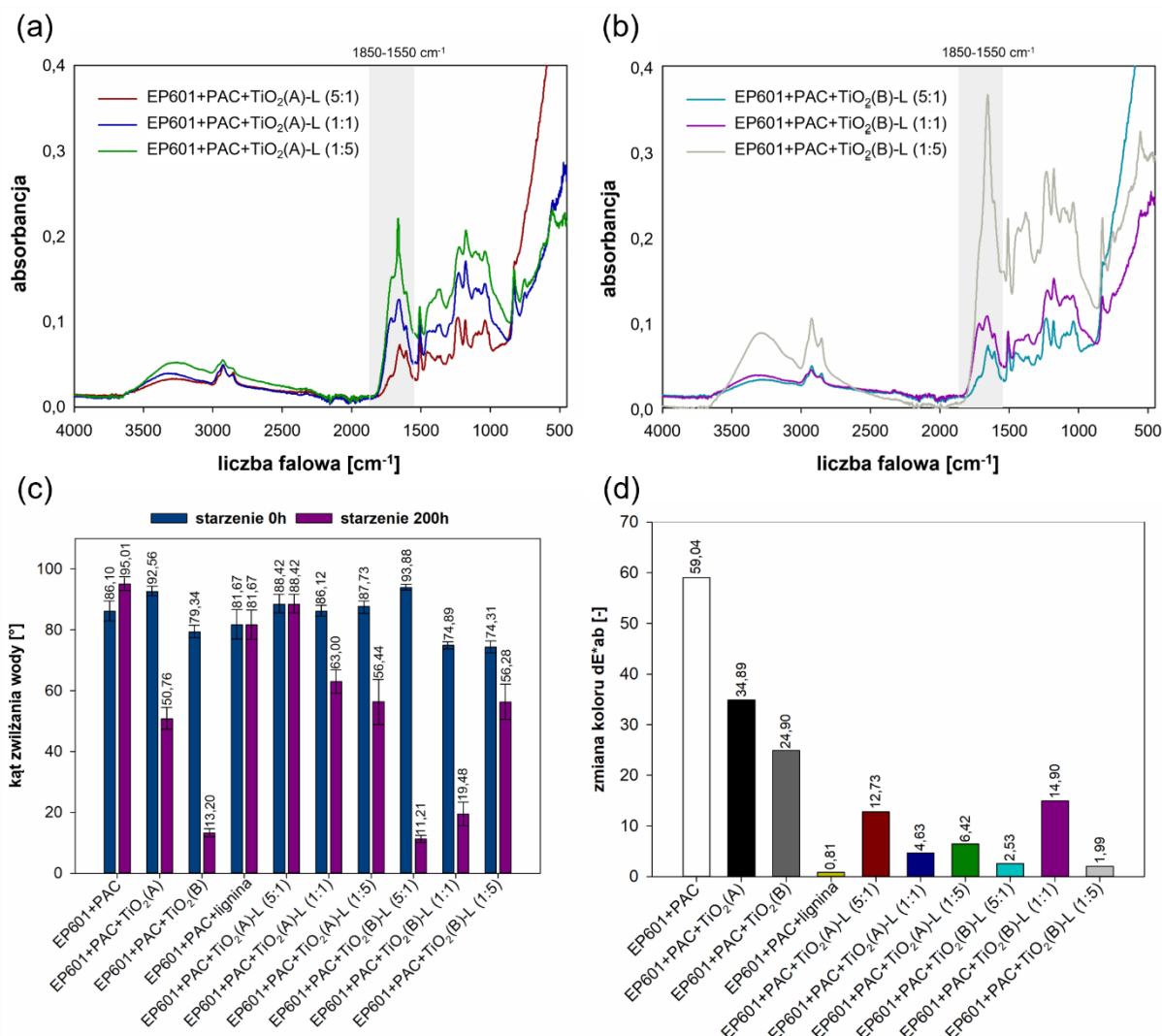
W kontekście zrównoważonego budownictwa istotną rolę, obok kompozytów cementowych, odgrywają również kompozyty polimerowe, których właściwości mechaniczne i trwałość mogą być modyfikowane poprzez odpowiedni dobór napelniaczy. Dlatego też w dalszej części badań, w celu opracowania bardziej przyjaznych dla środowiska rozwiązań, zdecydowano się wykorzystać opracowane materiały hybrydowe jako napelniacze w kompozytach polimerowych. W pracy [A6] układ hybrydowy TiO_2 /lignina kraft został wprowadzony do żywicy epoksydowej. Z kolei w artykule [A7] opracowano kompozyt polietylenowy o niskiej gęstości, w którym jako napelniacz zastosowano materiał hybrydowy składający się z ligniny, jako komponentu organicznego oraz komercyjnego anatazu, jako składnika nieorganicznego. Zastosowanie materiałów hybrydowych w tego typu układach może nie tylko poprawić właściwości fizykochemiczne kompozytów polimerowych, ale również przyczynić się do zwiększenia ich funkcjonalności, np. poprzez nadanie zdolności do usuwania zanieczyszczeń z wykorzystaniem zjawiska fotokatalizy.

W pierwszej kolejności omówione zostaną wyniki badań przedstawionych w pracy [A6]. W tym artykule jako materiał hybrydowy wykorzystano układ, w którym ligninę kraft połączono z jednym z dwóch rodzajów tlenku tytanu(IV): (i) $\text{TiO}_2(\text{A})$ – produkt otrzymany w laboratorium z siarczanu tytanu oraz (ii) $\text{TiO}_2(\text{B})$ – komercyjna forma anatazu. Materiały hybrydowe otrzymano metodą mechaniczną, a na podstawie analizy widm FTIR zakwalifikowano je jako nieorganiczno-organiczne układy hybrydowe klasy I. Zastosowane napelniacze stanowiły 20% całkowitej masy układu żywica-utwardzacz, przy czym jako żywicę bazową wykorzystano Epidian[®] 601 (EP601), a jako utwardzacz PAC[®]. Do modyfikacji kompozytów polimerowych wykorzystano zarówno czyste formy $\text{TiO}_2(\text{A})$ i $\text{TiO}_2(\text{B})$,

jak i materiały hybrydowe z udziałem ligniny, o różnych stosunkach wagowych składników: X-L (5:1), X-L (1:1) oraz X-L (1:5) – gdzie symbol „X” odnosi się do rodzaju użytego TiO_2 , natomiast liczby w nawiasach określają proporcję wagową tlenku do ligniny kraft w hybrydzie. W efekcie otrzymano zestaw kompozytów polimerowych oznaczonych jako EP601 + PAC + Y, gdzie symbol „Y” reprezentuje odpowiednio: $\text{TiO}_2(\text{A})$, $\text{TiO}_2(\text{B})$, ligninę kraft lub jeden z opracowanych materiałów hybrydowych TiO_2 /lignina kraft. W ramach przeprowadzonych badań oceniono wpływ zastosowanych napełniaczy na kąt zwilżania wodą powierzchni kompozytu epoksydowego oraz jego odporność na proces starzenia. Wyniki przedstawiono na rys. 20.

W wyniku procesów starzenia i degradacji zachodzących w kompozytach polimerowych dochodzi do zmian w ich strukturze chemicznej, które można monitorować za pomocą spektroskopii FTIR. W przebiegu tych przemian może dochodzić do odszczepienia podstawników lub rozerwania wiązań C-C i C-H w głównym łańcuchu polimeru, czemu towarzyszy powstanie grup karbonylowych, nadtlenkowych i hydroksylowych. Podczas analizy zmian wywołanych starzeniem stosuje się tzw. indeks grupowy, w tym przypadku indeks karbonylowy, definiowany jako stosunek intensywności pasma charakterystycznego dla grupy karbonylowej do pasma odniesienia, które nie ulega zmianie w trakcie procesu. W niniejszej pracy skupiono się na pasmach odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań C=O, występujących w zakresie liczby falowej $1850\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$. Wzrost absorbancji w tym obszarze wskazuje na obecność produktów utleniania ligniny. We wszystkich próbkach analizowanych po przeprowadzeniu testu sztucznego starzenia zaobserwowano wzrost wartości indeksu karbonylowego. Co istotne, intensywność pasm przypisanych grupom karbonylowym była wyraźnie większa w próbkach, w których napełniacze zawierały większy udział biopolimeru. Wskazuje to, że lignina oraz materiały hybrydowe zawierające ten biopolimer mogą działać jako absorbery promieniowania ultrafioletowego, ograniczając tym samym degradację oksydacyjną matrycy polimerowej.

W ramach badań oceniono również wpływ starzenia na barwę kompozytów. Wprowadzenie ligniny kraft oraz materiałów hybrydowych zawierających ligninę do matrycy polimerowej skutkuje nadaniem kompozytom ciemniejszego zabarwienia, które staje się bardziej intensywne wraz ze wzrostem zawartości ligniny w napełniaczu. Proces starzenia powoduje dalsze przyciemnienie barwy, jednak stopień tej zmiany jest mniejszy w kompozytach zawierających ligninę kraft lub układy hybrydowe TiO_2 /lignina. Najmniejsze zmiany barwy po starzeniu zaobserwowano dla próbek zawierających ligninę oraz materiał $\text{TiO}_2(\text{B})\text{-L (1:5)}$, dla których współczynniki dE^*_{ab} wynosiły odpowiednio 0,81 i 1,99.



Rys. 20. Widma FTIR kompozytów polimerowych po przeprowadzonym teście przyspieszonego starzenia, zawierających układy hybrydowe TiO₂/lignina kraft (a, b); wartości kąta zwilżania wodą dla analizowanych próbek przed i po procesie starzenia (c); zmiany barwy kompozytów spowodowane starzeniem, wyrażone za pomocą współczynnika dE*ab (d)

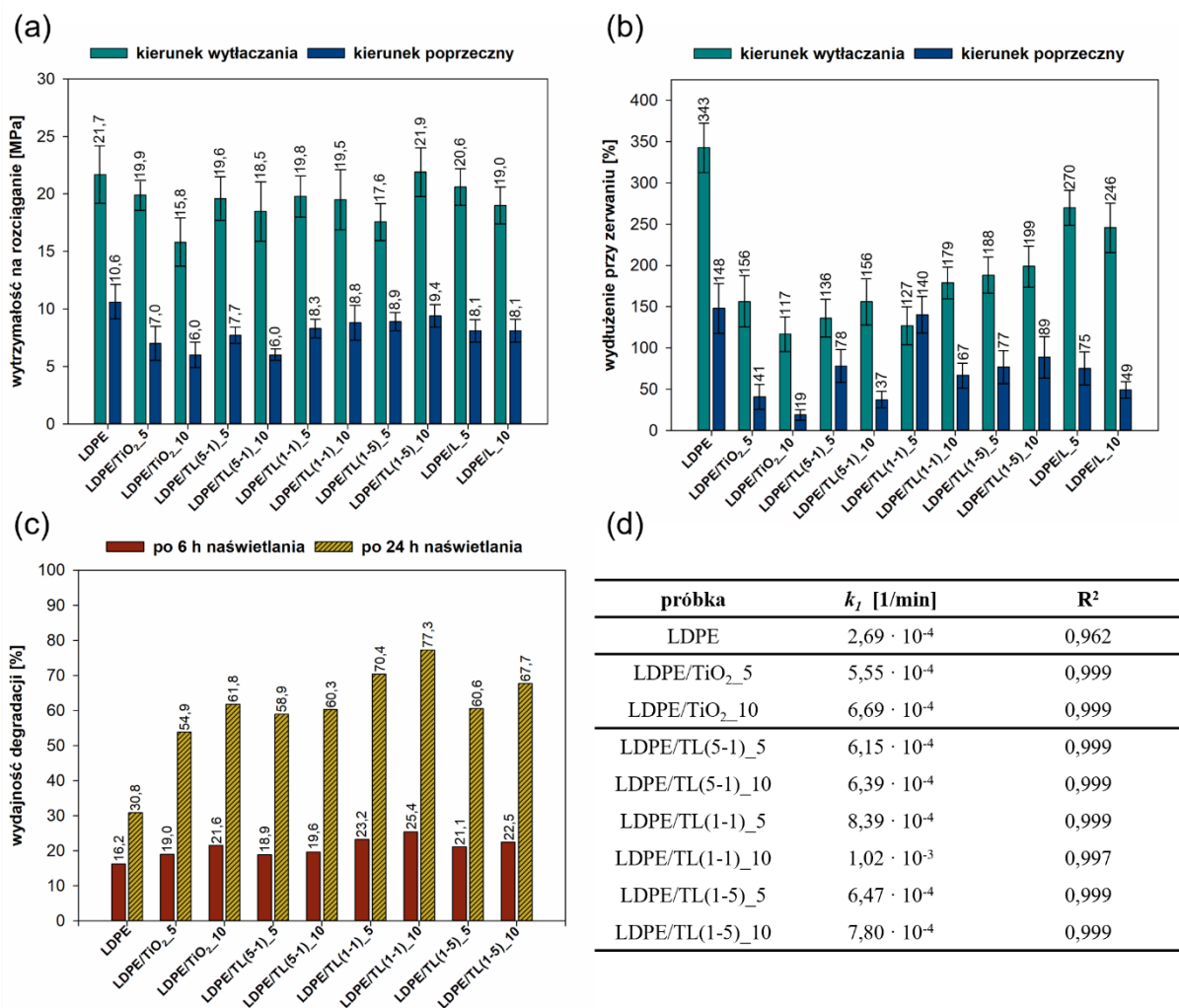
Stwierdzono również, że wszystkie badane powierzchnie charakteryzują się dobrą zwilżalnością, przy czym właściwości hydrofilowe wzrastają po procesie starzenia. Największy wpływ zastosowanego napelnacza na kąt zwilżania po starzeniu odnotowano dla kompozytu zawierającego układ hybrydowy TiO₂(B)-L (5:1), dla którego wartość kąta zwilżania po 200 godzinach starzenia wynosił zaledwie 11,21°, podczas gdy dla próbki referencyjnej była znacznie wyższa i wynosiła 95,01°.

W kolejnej pracy, tj. [A7], do syntezy układów hybrydowych ponownie zastosowano metodę mechaniczną, a skuteczność ich otrzymania potwierdzono na podstawie analizy widm FTIR.

Do syntezy wykorzystano ligninę kraft oraz komercyjny tlenek tytanu(IV) w krystalicznej formie anatazu. Zaprojektowano trzy wersje hybryd, w których stosunek wagowy składnika nieorganicznego do organicznego wynosił odpowiednio: 5:1, 1:1 oraz 1:5. Otrzymane materiały oznaczono jako: TL(5-1), TL(1-1) i TL(1-5). W dalszej części badań zarówno hybrydy, jak i czyste komponenty, posłużyły jako dodatki do kompozytów zawierających polietylen o niskiej gęstości oraz kompatybilizator w postaci kopolimeru polietylenu z bezwodnikiem maleinowym otrzymanym metodą szczepienia (PE-g-MAH). Zawartość napelnacza w kompozycie wynosiła 5% lub 10% wag. Otrzymane układy oznaczano odpowiednio jako LDPE/X_5 i LDPE/X_10, gdzie symbol „X” odnosił się do TiO_2 , ligniny kraft lub jednego z materiałów hybrydowych. Kompozyty wytwarzano z wykorzystaniem metody mieszania w stanie stopionym przy użyciu wyłaczarki dwuślimakowej, a następnie uformowano je w postaci cienkich folii z wykorzystaniem metody wylewu szczelinowego. Właściwości otrzymanych materiałów oceniono pod kątem parametrów mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu. Pomiary przeprowadzono dla próbek wyciętych w dwóch kierunkach: zgodnie z kierunkiem wytłaczania oraz poprzecznie do niego. Dodatkowo, zbadano zdolność kompozytów do degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego, tj. fenolu, podczas ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe (długość fali 395 nm). Wyniki zaprezentowano graficznie na rys. 21.

W odniesieniu do parametrów mechanicznych otrzymanych kompozytów najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie odnotowano dla próbki referencyjnej oraz kompozytu LDPE/TL(1:5)_10, odpowiednio 21,7 MPa i 21,9 MPa. W przypadku pozostałych próbek wartości te mieściły się w przedziale od 17,6 MPa do 21,9 MPa. Wyjątek stanowił kompozyt zawierający 10% wag. czystego TiO_2 , dla którego zaobserwowano wyraźne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie, do poziomu 15,6 MPa. Spadek też może być związany z aglomeracją cząstek napelnacza w matrycy polimerowej, co negatywnie wpływa na jednorodność struktury materiału. Zaobserwowano również istotne różnice w wytrzymałości na rozciąganie w zależności od kierunku wycinania próbek. Zjawisko to wynika z preferencyjnej orientacji makrocząsteczek polimeru, powstającej podczas procesu wytłaczania folii, która jest dodatkowo intensyfikowana przez jednoosiowe rozciąganie materiału w trakcie formowania cienkowarstwowych struktur. W przypadku wydłużenia przy zerwaniu, najwyższą wartość odnotowano dla próbki referencyjnej. Spośród kompozytów zawierających dodatki, największe wydłużenia, odpowiednio 270% i 246%, uzyskano dla próbek z ligniną jako jedynym napelnaczem, tj. CEM/L_5 i CEM/L_10. Zaobserwowany efekt może wynikać z działania ligniny jako środka poślizgowego. Fragmenty ligniny o małej

masie cząsteczkowej mogą wnikać między splątane łańcuchy polimerowe, zwiększając ich mobilność. W efekcie struktura kompozytu staje się bardziej elastyczna, co umożliwia osiągnięcie wyższych wartości wydłużenia przy zerwaniu bez wyraźnego ograniczenia ruchu łańcuchów przez obecność napełniacza.



Rys. 21. Wytrzymałość na rozciąganie (a), wydłużenie przy zerwaniu (b)

wydajność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV (c) oraz obliczone parametry kinetyczne tego procesu (d) dla kompozytów polietylenu o niskiej gęstości zawierających układy hybrydowe TiO₂/lignina oraz czyste komponenty

W zakresie właściwości fotokatalitycznych otrzymanych kompozytów polietylenowych zaobserwowano wzrost stałej szybkości reakcji k_I utleniania zanieczyszczenia organicznego, w porównaniu z próbką referencyjną. Efekt ten jest związany z wprowadzeniem do matrycy LDPE zarówno czystego TiO₂, jak i układów hybrydowych TiO₂/lignina kraft. Najwyższą wydajność degradacji fenolu po 24 godzinach naświetlania uzyskano dla próbek LDPE/TL(1-1)_5 oraz LDPE/TL(1-1)_10, które osiągnęły odpowiednio 70,4% oraz 77,3%.

Wprowadzenie materiałów o właściwościach fotokatalitycznych przyczynia się do zwiększenia aktywności układu, jednak różnice pomiędzy kompozytami zawierającymi 5% i 10% wag. napełniacza są stosunkowo niewielkie. Poprawa wydajności degradacji wynosi jedynie od 1,4 do 7,1 punktu procentowego. Zjawisko to może wynikać z ograniczeń związanych z nadmiernym stężeniem napełniacza w matrycy, co sprzyja tworzeniu się agregatów i aglomeratów, a tym samym obniża efektywność działania cząstek fotokatalitycznych. Dodatkowo, istotną rolę odgrywa efekt ekranowania, przy większym stężeniu napełniacza światło nie dociera równomiernie do wszystkich aktywnych powierzchni fotokatalizatora. Warto również podkreślić, że kompozyty zawierające układy hybrydowe wykazują wyższą wydajność degradacji fenolu, w porównaniu do tych, w których zastosowano wyłącznie TiO_2 . Wynika to z faktu, że obecność ligniny kraft w strukturze hybrydy sprzyja lepszej dyspersji fotokatalizatora w matrycy polimerowej, co zwiększa liczbę dostępnych aktywnych centrów reakcji i przekłada się na skuteczność procesu degradacji.

Na podstawie wyników przedstawionych w publikacjach [A6] i [A7], jak również we wcześniejszych pracach [A4] i [A5], można potwierdzić zasadność drugiej tezy badawczej sformułowanej w niniejszej dysertacji. Wykazano, że połączenie niemodyfikowanego oraz modyfikowanego węglem tlenku tytanu(IV), a także układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ z ligniną kraft prowadzi do otrzymania materiałów o lepszych właściwościach niż te, które wykazują poszczególne, pierwotnie zastosowane komponenty. Uzyskane układy hybrydowe mogą być skutecznie wykorzystywane zarówno jako domieszki do zapraw cementowych, jak i napełniacze do kompozytów polimerowych. Co więcej, obecność ligniny w strukturze hybrydy może poprawiać dyspersję nanocząstek TiO_2 w matrycach cementowych i polimerowych.

9. Podsumowanie i wnioski

Nadrzędnym celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie i otrzymanie funkcjonalnych materiałów hybrydowych TiO_2 /lignina kraft oraz ich zastosowanie w roli domieszek do zapraw cementowych i/lub napełniaczy do kompozytów polimerowych. W ramach dysertacji sformułowano dwie tezy badawcze. Pierwsza zakładała, że poprzez odpowiednią modyfikację tlenku tytanu(IV) możliwe jest uzyskanie fotokatalizatora aktywnego w świetle widzialnym, którego zastosowanie, jako domieszki do zaprawy cementowej, umożliwi nadanie jej właściwości funkcjonalnych, takich jak: zdolność do samooczyszczania, usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz działania przeciwdrobnoustrojowego, przy jednoczesnym zachowaniu lub nawet poprawie właściwości mechanicznych materiału. Druga teza dotyczyła możliwości efektywnego połączenia TiO_2 (w formie pierwotnej, zmodyfikowanej węglem, a także jako składnika układu tlenkowego $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) z ligniną kraft, w wyniku czego otrzymano materiały hybrydowe I klasy. Zakładano, że tak uzyskane układy będą charakteryzować się lepszymi właściwościami niż pojedyncze komponenty, a ponadto będą mogły być skutecznie wykorzystane zarówno jako domieszki do zapraw cementowych, jak i napełniacze do kompozytów polimerowych.

Kluczowe znaczenie przypisano obecności ligniny w strukturze hybrydy, która dzięki swoim właściwościom może poprawiać dyspersję nanocząstek TiO_2 w matrycy kompozytu. Uzyskane wyniki potwierdziły zasadność postawionych tez badawczych. Eksperymenty oraz szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów pozwoliły dodatkowo na sformułowanie następujących wniosków:

- ze względu na dużą różnorodność dostępnych form TiO_2 oraz liczne modyfikacje składu kompozytów cementowych (m.in. zmienny udział tlenku czy obecność dodatkowych składników), trafny wybór najkorzystniejszej postaci TiO_2 na podstawie samego przeglądu literatury może być utrudniony. Przeprowadzone badania eksperymentalne pozwoliły jednak na wytypowanie spośród sześciu analizowanych form tlenków czterech najbardziej efektywnych w zastosowaniu jako domieszki do zapraw cementowych: komercyjnych form P25 i AN oraz laboratoryjnie otrzymanych TS i TT. Dodatkowo ustalono, że optymalna zawartość TiO_2 w zaprawie cementowej wynosi 1,0% w stosunku do masy cementu. Większe ilości użytego materiału prowadzą do nasilonej agregacji i aglomeracji cząstek, co skutkuje lokalnym pogorszeniem właściwości mechanicznych. Wprowadzenie TiO_2 do matrycy cementowej pozwala także na uzyskanie widocznych zdolności

samooczyszczających, a obecność odmian anatazu, takich jak AN i TS, przyczynia się również do poprawy czystości mikrobiologicznej kompozytu;

- modyfikacja TiO_2 za pomocą węgla pochodzącego z glikolu etylenowego, stanowi skuteczną metodę otrzymywania fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym oraz o zwiększonej aktywności wobec promieniowania UV. Najlepsze rezultaty uzyskano dla próbek TiO_2 zaprojektowanych w laboratorium i dodatkowo modyfikowanych węglem. Ich zastosowanie jako domieszek do zapraw cementowych umożliwiło uzyskanie materiałów zdolnych do skutecznej degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego zarówno pod wpływem światła widzialnego, jak i promieniowania UV. Zarówno pierwotna, jak i zmodyfikowana postać TiO_2 przyczyniły się do poprawy wytrzymałości na ściskanie, choć z drugiej strony rozwinięta powierzchnia właściwa tlenku sprzyjała adsorpcji cząsteczek H_2O , co mogło negatywnie wpływać na urabialność świeżej zaprawy cementowej;
- jednym ze sposobów poprawy konsystencji kompozytu cementowego jest zastosowanie plastyfikatora, którym może być lignina kraft lub jej pochodne. Połączenie ligniny z komponentem nieorganicznym w strukturze materiału hybrydowego stanowi obiecującą alternatywę dla tradycyjnych domieszek uplastyczniających;
- zaproponowana metoda mechaniczna okazała się skuteczna i efektywna w otrzymywaniu materiałów hybrydowych, w których ligninę kraft połączono z TiO_2 (zarówno w formach: pierwotnej, modyfikowanej węglem oraz jako składnik układu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$). Na podstawie analizy widm FTIR powstałe układy zaklasyfikowano jako nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe klasy I. Zastosowanie ich jako domieszek do zapraw cementowych pozwoliło na uzyskanie kompozytów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych oraz zdolności do degradacji zanieczyszczeń organicznych, bez negatywnego wpływu na urabialność świeżej mieszanki. Należy jednak zwrócić uwagę na konieczność optymalizacji udziału ligniny w strukturze materiału hybrydowego – zbyt duża zawartość biopolimeru prowadzi do napowietrzenia mieszanki, co skutkuje zwiększoną porowatością i obniżeniem wytrzymałości na ściskanie;
- otrzymane układy hybrydowe TiO_2 /lignina kraft mogą być również z powodzeniem stosowane jako napelniacze do kompozytów polimerowych, takich jak żywice epoksydowe czy polietylen o niskiej gęstości, wykazując pozytywny wpływ na ich właściwości funkcjonalne i środowiskowe.

10. Literatura

- [1] M. Janczarek, Ł. Kłapiszewski, P. Jędrzejczak, I. Kłapiszewska, A. Śłosarczyk, T. Jesionowski, *Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review*, Chemical Engineering Journal 430 (2022) 132062.
- [2] D. Ziental, B. Czarczyńska-Goślińska, D.T. Młynarczyk, A. Głowacka-Sobotta, B. Stanisław, T. Gośliński, L. Sobotta, *Titanium dioxide nanoparticles: Prospects and applications in medicine*, Nanomaterials 10 (2020) 387.
- [3] E. Baranowska-Wójcik, D. Sz wajger, P. Oleszczuk, A. Winiarska-Mieczan, *Effects of titanium dioxide nanoparticles exposure on human health – A review*, Biological Trace Element Research 193 (2020) 118-129.
- [4] K.P. Gopinath, N.V. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan, G. Rangarajan, *Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review*, Journal of Environmental Management 270 (2020) 110906.
- [5] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, *Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanism, and challenges*, Advanced Materials 31 (2019) 1901997.
- [6] S.J. Armaković, M.M. Savanović, S. Armaković, *Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: An overview*, Catalysts 13 (2023) 26.
- [7] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Titanium dioxide-based materials for photocatalytic fuel generation*, Chemical Reviews 114 (2014) 9987-10043.
- [8] C. Byrne, R. Fagan, S. Hinder, D.E. McCormack, S.C. Pillai, *New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts*, RSC Advances 6 (2016) 95232-95238.
- [9] Z. Shayegan, C.-S. Lee, F. Haghighat, *TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review*, Chemical Engineering Journal 334 (2018) 2408-2439.
- [10] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, *Dual cocatalysts in TiO₂ photocatalysis*, Advanced Materials 31 (2019) 1807660.
- [11] Z. Li, S. Wang, J. Wu, W. Zhou, *Recent progress in defective TiO₂ photocatalysts for energy and environmental applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 156 (2022) 111980.
- [12] M.C. Ariza-Tarazona, J.F. Villarreal-Chiu, J.M. Hernández-López, J.R. De la Rosa, V. Barbieri, C. Siligardi, E.I. Cedillo-González, *Microplastic pollution reduction by carbon and*

nitrogen-doped TiO₂: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process, Journal of Hazardous Materials 395 (2020) 122632.

[13] X. Jiang, M. Manawan, T. Feng, R. Qian, T. Zhao, G. Zhou, F. Kong, Q. Wang, S. Dai, J.H. Pan, *Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned of individual nanoparticles?*, Catalysis Today 300 (2018) 12-17.

[14] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, *Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review*, Journal of Cleaner Production 268 (2020) 121725.

[15] M.R. Al-Mamun, S. Kader, M.S. Islam, M.Z.H. Khan, *Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review*, Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 103248.

[16] E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, *Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview*, Water 12 (2020) 102.

[17] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature 238 (1972) 37-38.

[18] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Barlett, S.C. Pillai, *Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances*, Applied Catalysis B: Environmental 244 (2019) 1021-1064.

[19] M. Nemiwal, T.C. Zhang, D. Kumar, *Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity*, Science of the Total Environment 767 (2021) 144896.

[20] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1-21.

[21] T.U. Rahman, H. Roy, A.Z. Shoronika, A. Fariha, M. Hasan, M.S. Islam, H.M. Marwani, A. Islam, M.M. Hasan, A.K.D. Alsukaibi, M.M. Rahman, M.R. Awual, *Sustainable toxic dye removal and degradation from wastewater using novel chitosan-modified TiO₂ and ZnO nanocomposites*, Journal of Molecular Liquids 388 (2023) 122764.

[22] J.J. Arulsamy, J.P.H. Prunier, F.S. Arockiasamy, J. Irudhayaraj, E. Thaninayagam, G.R. Ravi, S.V. Selvan, *An investigation of silver-nanoparticle-modified TiO₂ substrates for photocatalytic oxidation in wastewater treatment*, Nanotechnology and Precision Engineering 8 (2025) 033002.

- [23] F. Xu, K. Meng, B. Cheng, S. Wang, J. Xu, J. Yu, *Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction*, Nature Communications 11 (2020) 4613.
- [24] S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, Y.H. Hu, *Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂*, Chemical Engineering Journal 382 (2020) 122842.
- [25] Y. Zhang, J. Zhao, H. Wang, B. Xiao, W. Zhang, X. Zhao, T. Lv, M. Thangamuthu, J. Zhang, Y. Guo, J. Ma, L. Lin, J. Tang, R. Huang, Q. Liu, *Single-atom Cu anchored catalysts for photocatalytic renewable H₂ production with a quantum efficiency of 56%*, Nature Communications 13 (2022) 58.
- [26] I. Pełech, P. Staciwa, D. Sibera, K.S. Sobczuk, W. Majewska, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, K. Wang, U. Narkiewicz, *The influence of heat treatment on the photoactivity of amine-modified titanium(IV) dioxide in the reduction of carbon dioxide*, Molecules 29 (2024) 4348.
- [27] S. Bibi, S.S. Shah, F. Muhammad, M. Siqqiq, L. Kiran, S.A. Aldossari, M.S.S. Mushab, S. Sarwar, *Cu-doped mesoporous TiO₂ photocatalyst for efficient degradation of organic dye via visible light photocatalysis*, Chemosphere 339 (2023) 139583.
- [28] X. He, M. Wu, Z. Ao, B. Lai, Y. Zhou, T. An, S. Wang, *Metal-organic frameworks derived C/TiO₂ for visible light photocatalysis: Simple synthesis and contribution of carbon species*, Journal of Hazardous Materials 403 (2021) 124048.
- [29] Y. Wei, Q. Wul, H. Meng, Y. Zhang, C. Cao, *Recent advances in photocatalytic self-cleaning performance of TiO₂-based building materials*, RSC Advances 13 (2023) 20584-20597.
- [30] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces*, Nature 388 (1997) 431-432.
- [31] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, *Self-cleaning applications of TiO₂ by photoinduced hydrophilicity and photocatalysis*, Applied Catalysis B: Environmental 176-177 (2015) 396-428.
- [32] M. Prüst, J. Meijer, R.H.S. Westerink, *The plastic brain: neurotoxicity of micro- and nanoplastics*, Particle and Fibre Toxicology 17 (2020) 24.
- [33] Q. Manzoor, A. Sajid, Z. Ali, A. Nazir, A. Sajid, F. Imtiaz, S. Iqbal, U. Younas, H. Arif, M. Iqbal, *Toxicity spectrum and detrimental effects of titanium dioxide nanoparticles as an emerging pollutant: A review*, Desalination and Water Treatment 317 (2024) 100025.
- [34] A. Vishtal, A. Krasławski, *Challenges in industrial applications of technical lignins*, BioResources 6 (2011) 3547-3568.

- [35] A.R. Mankar, A. Pandey, A. Modak, K.K. Pant, *Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances*, Bioresources Technology 334 (2021) 125235.
- [36] W. Deng, Y. Feng, J. Fu, H. Guo, Y. Guo, B. Han, Z. Jiang, L. Kong, C. Li, H. Liu, P.T.T. Nguyen, P. Ren, F. Wang, S. Wang, Y. Wang, Y. Wang, S.S. Wong, K. Yan, N. Yan, X. Yang, Y. Zhang, Z. Zhang, X. Zeng, H. Zhou, *Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels*, Green Energy and Environment 8 (2023) 10-114.
- [37] V. Sinisi, P. Pelagatti, M. Carcelli, A. Migliori, L. Mantovani, L. Righi, G. Leonardi, S. Pietarinen, C. Hubsch, D. Rogolino, *A green approach to copper-containing pesticides: Antimicrobial and antifungal activity of brochantite supported on lignin for the development of biobased plant protection products*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering 7 (2018) 3213-3221.
- [38] N.T. Tran, T.T.T. Nguyen, D. Ha, T.H. Nguyen, N. Ngan, Nguyen, K. Baek, N.T. Nguyen, C.K. Tran, T.T.V. Tran, H.V. Le, D.M. Nguyen, D.Q. Haong, *Highly functional materials based on nano-lignin, lignin, and lignin/silica hybrid capped silver nanoparticles with antibacterial activities*, Biomacromolecules 22 (2021) 5327-5338.
- [39] J.A. Okolie, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, *Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass*, Waste and Biomass Valorization 12 (2021) 2145-2169.
- [40] T. Peijs, R. Kirschbaum, P.J. Lemstra, *Chapter 5: A critical review of carbon fiber and related products from an industrial perspective*, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research 5 (2022) 90-106.
- [41] S. Sethupathy, G.M. Morales, L. Gao, H. Wang, B. Yang, J. Jiang, J. Sun, D. Zhu, *Lignin valorization: Status, challenges and opportunities*, Bioresource Technology 347 (2022) 126696.
- [42] A. Ekielski, P.K. Mishra, *Lignin for bioeconomy: The present and future role of technical lignin*, International Journal of Molecular Sciences 22 (2021) 63.
- [43] M.M. Abu-Omar, K. Barta, G.T. Beckham, J.S. Luterbacher, J. Ralph, R. Rinaldi, Y. Román-Leshkov, J.S.M. Samec, B.F. Sels, F. Wang, *Guidelines for performing lignin-first biorefining*, Energy and Environmental Science 14 (2021) 262.
- [44] J.A. Poveda-Giraldo, J.C. Solarte-Toro, C.A. Cardona Alzate, *The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 138 (2021) 110688.
- [45] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, *Lignin biosynthesis*, Annual Review of Plant Biology 54 (2003) 519-546.
- [46] A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A.T. Naskar, J.N. Saddler,

- T.J. Tschaplinski, G.A. Tuskan, C.E. Wyman, *Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery*, *Science* 344 (2014) 1246843.
- [47] A. Ghosh, *Enhancing the performance of lignin/acrylonitrile butadiene hybrid materials using dicarboxylic acids*, *Journal of Applied Polymer Science* 142 (2025) e56572.
- [48] P. Jędrzejczak, M.N. Collins, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, *The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – A comprehensive review*, *International Journal of Biological Macromolecules* 187 (2021) 624-650.
- [49] S.W.A. Shah, Q. Xu, M.W. Ullah, Zahoor, S. Sethupathy, G.M. Morales, J. Sun, D. Zhu, *Lignin-based additive materials: A review of current status, challenges, and future perspectives*, *Additive Manufacturing* 74 (2023) 103711.
- [50] T.M. Budnyak, S. Aminzadeh, I.V. Pylypchuk, D. Sternik, V.A. Tertykh, M.E. Lindström, O. Sevastyanova, *Methylene blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins*, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 4997-5007.
- [51] G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, J.C. Knowles, *Sol-gel based materials for biomedical applications*, *Progress in Materials Science* 77 (2016) 1-79.
- [52] S. Thammasang, S. Phanthanawiboon, S. Theerakulpisut, K. Kamwilaisak, *Design of lignin-based TiO₂ composite for enhanced photocatalytic activity and its applications*, *Environmental Technology and Innovation* 37 (2025) 103928.
- [53] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, *Journal of Materials Chemistry* 35-36 (2005) 3559-3592.
- [54] A.C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing (Second Edition)*, Springer Nature, Cham Sz wajcaria 2020, 421-456.
- [55] P. Judeinstein, C. Sanchez, *Hybrid organic-inorganic materials: A land of multidisciplinary*, *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996) 511-525.
- [56] B. Szcześniak, S. Borysiuk, J. Choma, M. Jaroniec, *Mechanochemical synthesis of highly porous materials*, *Materials Horizon* 7 (2020) 1457.
- [57] Y. Qu, Y. Tian, B. Zou, J. Zhang, Y. Zheng, L. Wang, Y. Li, C. Rong, Z. Wang, *A novel mesoporous lignin/silica hybrid from rice husk produced by a sol-gel method*, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8402-8405.
- [58] Z. Zhang, J. Liu, *Two-step preparation of steel slag-lignin hybrid materials for effective removal of methylene blue*, *Journal of Materials Science* 59 (2024) 6732-6745.

- [59] R. Du, J. Zhang, D. Sun, T. Lin, Y. Wang, L. Yin, Y. Wu, *Two-dimensional layered MoS₂/lignin as additives for epoxy composites with improved mechanical and tribological properties*, Polymer Composites 2025 (2025) 1-17.
- [60] Ł. Kłapiszewski, P. Bartczak, M. Wysokowski, M. Jankowska, K. Kabat, T. Jesionowski, *Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel 'green' sorbent for hazardous metal ions removal*, Chemical Engineering Journal 260 (2015) 684-693.
- [61] Ł. Kłapiszewski, K. Siwińska-Stefańska, D. Kołodyńska, *Preparation and characterization of novel TiO₂/lignin and TiO₂-SiO₂/lignin hybrids and their use as functional biosorbents for Pb(II)*, Chemical Engineering Journal 314 (2017) 169-181.
- [62] A. Jędrzak, T. Rębiś, Ł. Kłapiszewski, J. Zdarta, G. Milczarek, T. Jesionowski, *Carbon paste electrode based on functional GO_x/silica-lignin system to prepare an amperometric glucose biosensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 256 (2018) 176-185.
- [63] Ł. Kłapiszewski, J. Zdarta, T. Jesionowski, *Titania/lignin hybrid materials as a novel support for α-amylase immobilization: A comprehensive study*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 162 (2018) 90-97.
- [64] Ł. Kłapiszewski, T. Rzemieniecki, M. Krawczyk, D. Malina, M. Norman, J. Zdarta, I. Majchrzak, A. Dobrowolska, K. Czaczyk, T. Jesionowski, *Kraft lignin/silica-AgNPs as a functional material with antibacterial activity*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 134 (2015) 220-228.
- [65] B. Xue, X. Wang, L. Yu, B. Di, Z. Chen, Y. Zhu, X. Liu, *Self-assembled lignin-silica hybrid material derived from rice husks as the sustainable reinforcing fillers for natural rubber*, International Journal of Biological Macromolecules 145 (2020) 410-416.
- [66] L.P. Singh, S.R. Karade, S.K. Bhattacharyya, M.M. Yousuf, S. Ahalawat, *Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review*, Construction and Building Materials 47 (2013) 1069-1077.
- [67] S. Chuah, Z. Pan, J.G. Sanjayan, C.M. Wang, W.H. Duan, *Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide*, Construction and Building Materials 73 (2014) 113-124.
- [68] F. Pacheco-Torgal, S. Jalai, *Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials*, Construction and Building Materials 25 (2011) 582-590.
- [69] P. Verma, S. Shukla, P. Pal, *Potential application of nano-silica in concrete pavement: A bibliographic analysis and comprehensive review*, Materials Today Sustainability 29 (2025) 101079.

- [70] S. Barbhuiya, B.B. Das, D. Adak, V. Katare, *Advancements in nano-engineering of cement and concrete: A comprehensive review*, Emergent Materials (2025).
- [71] P.P. Abhilash, D.K. Nayak, B. Sangoju, R. Kumar, V. Kumar, *Effect of nano-silica in concrete: A review*, Construction and Building Materials 278 (2021) 122347.
- [72] H. Yang, M. Monasterio, D. Zheng, H. Cui, W. Tang, X. Bao, X. Chen, *Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review*, Construction and Building Materials 282 (2021) 122715.
- [73] J.A. Abdalla, B.S. Thomas, T.A. Hawileh, J. Yang, B.B. Jindal, E. Ariyachandra, *Influence of nano-TiO₂, nano-Fe₂O₃, nanoclay and nano-CaCO₃ on the properties of cement/geopolymer concrete*, Cleaner Materials 4 (2022) 100061.
- [74] Z. Ren, Y. Liu, L. Yuan, C. Luan, J. Wang, X. Cheng, Z. Zhou, *Optimizing the content of nano-SiO₂, nano-TiO₂ and nano-CaCO₃ in Portland cement paste by response surface methodology*, Journal of Building Engineering 35 (2021) 102073.
- [75] M. Tabish, M.M. Zaheer, A. Baqi, *Effect of nano-silica on mechanical microstructural and durability properties of cement-based materials: A review*, Journal of Building Engineering 65 (2023) 105676.
- [76] Y. Reches, *Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives*, Construction and Building Materials 175 (2018) 483-495.
- [77] M.S. Meddah, T.R. Praveenkumar, M.M. Vijayalakshmi, S. Manigandan. R. Arunachalam, *Mechanical and microstructural characterization of rice husk ash and Al₂O₃ nanoparticles modified cement concrete*, Construction and Building Materials 255 (2020) 119358.
- [78] K. Behfarnia, N. Salemi, *The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete*, Construction and Building Materials 48 (2013) 580-584.
- [79] X. Li, J. Li, Z. Lu, J. Chen, *Properties and hydration mechanism of cement pastes in presence of nano-ZnO*, Construction and Building Materials 289 (2021) 123080.
- [80] M. Jalal, E. Mansouri, M. Sharifipour, A.R. Pouladkhan, *Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles*, Materials and Design 34 (2012) 389-400.
- [81] M.A. Orakzai, *Hybrid effect of nano-alumina and nano-titanium dioxide on mechanical properties of concrete*, Case Studies in Construction Materials 14 (2021) e00483.
- [82] V. Vishwakarma, D. Ramachandran, *Green concrete mix using solid waste and nanoparticles as alternatives – A review*, Construction and Building Materials 162 (2018) 96-103.

- [83] S. Sathvik, S. Oyeibisi, R. Kumar, P. Shakor, O. Adejonwo, A. Tantri, V. Suma, *Analyzing the influence of manufactured sand and fly ash on concrete strength through experimental and machine learning methods*, Scientific Reports 15 (2025) 4978.
- [84] M. Alharthai, K.C. Onyelowe, T. Ali, M.Z. Qureshi, A. Rezzoug, A. Deifalla, K. Alharthi, *Enhancing concrete strength and durability through incorporation of rice husk ash and high recycled aggregate*, Case Studies in Construction Materials 22 (2025) e04142.
- [85] H. Wu, X. Lin, A. Zhou, *A review of mechanical properties of fibre reinforced concrete at elevated temperatures*, Cement and Concrete Research 135 (2020) 106117.
- [86] A. Adesina, *Recent advances in the concrete industry to reduce its carbon dioxide emissions*, Environmental Challenges 1 (2020) 10004.
- [87] R.S. Benemaran, M. Esmaeilli-Falak, M.S. Kordlar, *Improvement of recycled aggregate concrete using glass fiber and silica fume*, Multiscale and Multidisciplinary Modeling, Experiments and Design 7 (2024) 1895-1914.
- [88] M.S. Fattouh, B.A. Tayeh, I.S. Agwa, E.K. Elsayed, *Improvement in the flexural behaviour of road pavement slab concrete containing steel fibre and silica fume*, Case Studies in Construction Materials 18 (2023) e01720.
- [89] F. Sanchez, K. Sobolev, *Nanotechnology in concrete – A review*, Construction and Building Materials 24 (2010) 2060-2071.
- [90] H. Zhu, Z. Hu, K. He, H. Yang, D. Kong, R. Pan, *Chloride transport and intelligent repair processes in microencapsulated self-healing concrete: A review*, Journal of Building Engineering 98 (2024) 110988.
- [91] Z. Wu, K.H. Khayat, C. Shi, B.F. Tutikian, Q. Chen, *Mechanisms underlying the strength enhancement of UHPC modified with nano-SiO₂ and nano-CaCO₃*, Cement and Concrete Composites 119 (2021) 103992.
- [92] M.H. Dheyaaldin, P. Kianmehr, *Sustainable utilization of nanomaterials in reactive powder composite: State of the art review*, Journal of Building Engineering 98 (2024) 111047.
- [93] Y. Zhang, Y. Zhou, X. Dong, X. Xi, P. Dong, *Recent advances in TiO₂-based photocatalytic concrete: Synthesis strategies, structure characteristics, multifunctional applications, and CFD simulation*, Chemical Engineering Journal 496 (2024) 154186.
- [94] S.D.A. Selvasofia, E. Sarojini, G. Moulica, S. Thomas, M. Tharani, P.T. Saravanakumar, P.M. Kumar, *Study on the mechanical properties of the nanoconcrete using nano-TiO₂ nanoclay*, Materials Today: Proceedings 50 (2022) 1319-1325.

- [95] R. Zhang, X. Cheng, P. Hou, Z. Ye, *Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage*, Construction and Building Materials 81 (2015) 35-41.
- [96] J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen, *Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: A surface spectroscopic approach*, Environmental Pollution 120 (2002) 415-422.
- [97] R. Patel, A. Babaei-Ghazvini, M.J. Dunlop, B. Acharya, *Biomaterials-based concrete composites: A review on biochar, cellulose and lignin*, Carbon Capture Science and Technology 12 (2024) 100232.
- [98] N. Nair, M.I. Haque, S. Siddique, R.I. Khan, W. Ashraf, K. Gourlay, S. Shah, *Role of delignified and lignin-containing cellulose nanofibers in enhancing durability performances of portland cement composites*, Cement and Concrete Composites 145 (2024) 105316.
- [99] M.A. Akhlaghi, R. Bagherpour, H. Kalhori, *Application of bacterial nanocellulose fibers as reinforcement in cement composites*, Construction and Building Materials 241 (2020) 118061.
- [100] S.W.M. Supit, T. Nishiwaki, *Compressive and flexural strength behavior of ultra-high performance mortar reinforced with cellulose nano-fibers*, International Journal of Advanced Science, Engineering and Information Technology 9 (2019) 365-372.
- [101] Q. Zou, W. Wang, X. Wang, *Modification mechanism of calcium lignosulfonate on cementing cement*, Scientific Reports 14 (2024) 7558.
- [102] J. Jiang, F. Wang, L. Wang, J. Zhang, L. Wang, *Experimental investigation on effects of polyaniline-modified-lignin on cement-based materials: Strength, hydration and dispersion*, Construction and Building Materials 394 (2023) 131853.
- [103] C.C.Z. Nunes, H.B. de Paula, I.F. Demuner, M.O. de Paula, L.G. Pedroti, A.M.M.L. Carvalho, *Kraft lignin biorefinery: from pulping side streams to concrete plasticizers*, European Journal of Wood and Wood Products 82 (2024) 849-860.
- [104] H. Xin, D. Guo, *The synthesis and performance of a novel lignin modified salt-resistant branched high performance water reducer*, Polymers 16 (2024) 204.
- [105] S. Sutradhar, W. Gao, P. Fatehi, *A green cement plasticizer from softwood kraft lignin*, Industrial and Engineering Chemistry Research 62 (2023) 1676-1687.
- [106] I. Klapiszewska, S. Balicki, K.A. Wilk, Ł. Klapiszewski, A. Ślosarczyk, *Statistical approach to the production of cement composites doped with ZnO and ZnO-based materials*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 59 (2023) 168352.

- [107] A. Sinha, D.Z.H. Lim, J. Wei, *A lignin-based capsule system with tunable properties tailored for robust self-healing concrete*, Cement and Concrete Composites 132 (2022) 104643.
- [108] H. Loria, P. Pereira-Almao, C.E. Scott, *Determination of agglomeration kinetics in nanoparticles dispersions*, Industrial and Engineering Chemistry Research 50 (2011) 8529-8535.
- [109] Y. Reches, K. Thomson, M. Helbing, D.S. Kosson, F. Sanchez, *Agglomeration and reactivity of nanoparticles of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and clays in cement pastes and effects on compressive strength at ambient and elevated temperatures*, Construction and Building Materials 167 (2018) 860-873.
- [110] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR*, The Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 4345-4549.
- [111] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanism and materials*, Chemical Reviews 114 (2014) 9919-9986.
- [112] L. Lu, R. Shan, Y. Shi, S. Wang, H. Yuan, *A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange*, Chemosphere 222 (2019) 391-398.
- [113] Y. Yuan, X. Qian, H. Han, Y. Chen, *Synthesis of carbon modified TiO₂ photocatalysts with high photocatalytic activity by a facile calcinations assisted solvothermal method*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28 (2017) 10028-10034.
- [114] S. Jafari, B. Tryba, E. Kusiak-Nejman, J. Kapica-Kozar, A.W. Morawski, M. Sillanpää, *The role of adsorption in the photocatalytic decomposition of Orange II on carbon-modified TiO₂*, Journal of Molecular Liquids 220 (2016) 504-512.
- [115] T.A. Saleh, V.K. Gupta, *Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide*, Journal of Colloid and Interface Science 371 (2012) 101-106.
- [116] C. Jiang, X. Wang, D. Qin, W. Da, B. Hou, C. Hao, J. Wu, *Construction of magnetic lignin-based adsorbent and its adsorption properties for dyes*, Journal of Hazardous Materials 369 (2019) 50-61.
- [117] P. Jędrzejczak, M. Cegłowski, K. Bula, Ł. Kłapiszewski, *The influence of TiO₂-lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties*, Polymers 16 (2024) 474.

- [118] G.D. Değermenci, N. Değermenci, V. Ayvaoğlu, E. Durmaz, D. Çakir, E. Akan, *Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; Characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Journal of Cleaner Production 225 (2019) 1220-1229.
- [119] A. Kalliola, T. Vehmas, T. Liitiä, T. Tamminen, *Alkali-O₂ oxidized lignin – A bio-based concrete plasticizer*, Industrial Crops and Products 74 (2015) 150-157.
- [120] X. Ouyang, X. Qiu, P. Chen, *Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate - A potentially useful water reducer*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 282-283 (2006) 489-497.
- [121] C. Zhuang, Y. Chen, *The effect of nano-SiO₂ on concrete properties: A review*, Nanotechnology Reviews 8 (2019) 562-572.
- [122] T. Ji, *Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂*, Cement and Concrete Research 35 (2005) 1943-1947.
- [123] K. Khan, W. Ahmad, M.N. Amin, S. Nazar, *Nano-silica-modified concrete: A bibliographic analysis and comprehensive review of material properties*, Nanomaterials 12 (2022) 1989.
- [124] Y. Huang, P. Li, R. Zhao, L. Zhao, J. Liu, S. Peng, X. Fu, X. Wang, R. Luo, R. Wang, Z. Zhang, *Silica nanoparticles: Biomedical applications and toxicity*, Biomedicine and Pharmacotherapy 151 (2022) 113053.
- [125] P.G. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat, C. Ramalingam, *Multifaceted application of silica nanoparticles. A review*, Silicon 12 (2020) 1337-1354.
- [126] P. Zhang, J. Wan, K. Wang, Q. Li, *Influence of nano-SiO₂ on properties of fresh and hardened high performance concrete: A state-of-the-art review*, Construction and Building Materials 148 (2017) 648-658.
- [127] M. Balapour, A. Joshaghani, F. Althoey, *Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review*, Construction and Building Materials 181 (2018) 27-41.
- [128] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, C. Rongshen, *Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*, Construction and Building Materials 21 (2007) 539-545.
- [129] E. Ghafari, H. Costa, E. Júlio, A. Portugal, L. Durães, *The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete*, Materials and Design 59 (2014) 1-9.

- [130] A. Khaloo, M.H. Mobini, P. Hosseini, *Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete*, Construction and Building Materials 113 (2016) 188-201.

11. Dorobek naukowy

11.1. Dane personalne i teleadresowe

Imię i nazwisko: Patryk Jędrzejczak

Tytuł naukowy: magister inżynier

E-mail: patryk.jedrzejczak@put.poznan.pl

11.2. Przebieg wykształcenia

Liceum Ogólnokształcące w Śremie im. gen. J. Wybickiego profil: <i>biologiczno-chemiczny</i>	2012-2015
---	-----------

Studia inżynierskie Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej kierunek: <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i>	2015-2019
--	-----------

Studia magisterskie Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej kierunek: <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i> specjalność: <i>Inżynieria Chemiczna</i>	2019-2020
--	-----------

11.3. Doświadczenie zawodowe

P.P.U.H. „POLIN” Sp. z o.o. Zakład produkcyjny w Książu Wielkopolski <i>praktykant</i>	od 01.08.2017 do 30.08.2017
--	--------------------------------

FAMPLAST Sp. z o.o. Sp. k. Zakład produkcyjny w Poznaniu <i>praktykant</i>	od 20.08.2018 do 16.09.2018
--	--------------------------------

Phytopharm Kłęka S.A. Zakład produkcyjny w Kłęce <i>praktykant</i>	od 02.09.2019 do 27.09.2019
--	--------------------------------

Politechnika Poznańska Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu <i>asystent</i>	od 01.10.2023 do chwili obecnej
--	------------------------------------

11.4. Publikacje naukowe

1. A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, **P. Jędrzejczak**, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, *Biopolymer-based hybrids as effective admixtures for cement composites*, Polymers 12 (2020) 1180. IF = 4,7; MNiSW = 100
2. **P. Jędrzejczak**, M.N. Collins, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, *The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – A comprehensive review*, International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 624-650. IF = 7,7; MNiSW = 100
3. **P. Jędrzejczak**, A. Puszka, A. Kubiak, B. Podkościelna, Ł. Klapiszewski, *New lignin-based hybrid materials as functional additives for polymers biocomposites: From design to application*, International Journal of Biological Macromolecules 190 (2021) 624-635. IF = 7,7; MNiSW = 100
4. **P. Jędrzejczak**, Ł. Ławniczak, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, *Physicomechanical and antimicrobial characteristics of cement composites with selected nano-sized oxides and binary oxide systems*, Materials 15 (2022) 661. IF = 3,1; MNiSW = 140
5. M. Janczarek, Ł. Klapiszewski, **P. Jędrzejczak**, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, *Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review*, Chemical Engineering Journal 430 (2022) 132062. IF = 13,4; MNiSW = 200
6. **P. Jędrzejczak**, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. IF = 5,3; MNiSW = 100
7. **P. Jędrzejczak**, B. Podkościelna, M. Janczarek, A. Kosmalka-Olańska, M.N. Collins, A. Masek, Ł. Klapiszewski, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. IF = 7,7; MNiSW = 100
8. A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, **P. Jędrzejczak**, W. Jędrzejczak, Ł. Klapiszewski, *Synthesis and characterization of eco-efficient alkali-activated composites with self-cleaning properties for sustainable construction*, Molecules 28 (2023) 6066. IF = 4,2; MNiSW = 140
9. K. Solarzka-Ściuk, K. Męczarska, V. Jencova, **P. Jędrzejczak**, Ł. Klapiszewski, A. Jaworska, M. Hryć, D. Bonarska-Kujawa, *Effect of non-modified as well as surface-modified SiO₂ nanoparticles on red blood cells, biological and model membranes*, International Journal of Molecular Sciences 24 (2023) 11760. IF = 4,9; MNiSW = 140
10. K. Bula, **P. Jędrzejczak**, D. Ajnbacher, M.N. Collins, Ł. Klapiszewski, *Design and characterization of functional TiO₂-lignin fillers used in rotational molded polyethylene*

containers, *International Journal of Biological Macromolecules* 246 (2023) 125626. IF = 7,7; MNiSW = 100

11. **P. Jędrzejczak**, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, *Journal of Building Engineering* 78 (2023) 107747. IF = 6,7; MNiSW = 140
12. **P. Jędrzejczak**, A. Parus, M. Mildner, I. Klapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, *International Journal of Biological Macromolecules* 282 (2024) 136721. IF = 7,7; MNiSW = 100
13. **P. Jędrzejczak**, M. Cegłowski, K. Bula, Ł. Klapiszewski, *The influence of TiO₂-lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties*, *Polymers* 16 (2024) 474. IF = 4,7; MNiSW = 100
14. S. Ahmima, N. Naar, **P. Jędrzejczak**, I. Klapiszewska, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, *Isolation and characterization of novel cellulose micro/nanofibers from *Lygeum spartum* through a chemo-mechanical process*, *Polymers* 16 (2024) 3001. IF = 4,7; MNiSW = 100
15. **P. Jędrzejczak**, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, *Cement and Concrete Composites* 155 (2025) 105843. IF = 10,8; MNiSW = 200

11.5. Rozdziały w monografiach naukowych

1. **P. Jędrzejczak**, Ł. Klapiszewski, *Materiały oparte na ligninie oraz jej pochodnych jako funkcjonalne domieszki i dodatki do kompozytów cementowych*, w: Z. Hubicki (red.), *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2021, str. 258-263. ISBN: 978-83-227-9504-0
2. **P. Jędrzejczak**, Ł. Klapiszewski, *Wpływ różnych form tlenków tytanu(IV) na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych*, w: Z. Hubicki (red.), *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2022, str. 146-150. ISBN: 978-83-227-9602-3
3. Ł. Klapiszewski, **P. Jędrzejczak**, A. Ślosarczyk, J. Riha, *Tailoring building materials modified with functional compounds: Assessment of photocatalytic and antimicrobial properties*, w: Z. Hubicki (red.), *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2023, str. 338-341. ISBN: 978-83-227-9700-6
4. **P. Jędrzejczak**, Ł. Klapiszewski, *Kompozyty cementowe o właściwościach samoczyszczących zawierające TiO₂ modyfikowane węglem*, w: Z. Hubicki (red.), *Nauka*

i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2023, str. 333-337. ISBN: 978-83-227-9700-6

11.6. Konferencje naukowe o zasięgu krajowym i międzynarodowym

1. **P. Jędrzejczak**, Ł. Kłapiszewski, *Materiały oparte na ligninie oraz jej pochodnych jako funkcjonalne domieszki i dodatki do kompozytów cementowych*, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin (on-line), 29-30.06.2021 r. – **poster**
2. **P. Jędrzejczak**, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, *Kompozyty cementowe domieszkowane materiałami funkcjonalnymi o właściwościach fotokatalitycznych i przeciwdrobnoustrojowych*, X Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, 11-14.05.2022 r. – **poster**
3. **P. Jędrzejczak**, Ł. Kłapiszewski, *Wpływ różnych form tlenków tytanu(IV) na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych*, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin (on-line), 28-29.06.2022 r. – **poster**
4. **P. Jędrzejczak**, Ł. Kłapiszewski, *Tlenki tytanu(IV) modyfikowane węglem jako funkcjonalne domieszki do kompozytów cementowych*, IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań, 03.12.2022 r. – **poster**
5. **P. Jędrzejczak**, K. Bula, Ł. Kłapiszewski, *Materiały hybrydowe TiO_2 -lignina jako funkcjonalne wypełniacze polimerów*, IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań, 03.12.2022 r. – **poster**
6. **P. Jędrzejczak**, B. Podkościelna, Ł. Kłapiszewski, *Układy hybrydowe tlenek tytanu(IV)-lignina kraft jako funkcjonalne wypełniacze w syntezie żywic epoksydowych*, V Interdyscyplinarna Konferencja Nano(&)BioMateriały – od teorii do aplikacji, Toruń, 14-16.06.2023 r. – **poster**
7. **P. Jędrzejczak**, Ł. Kłapiszewski, *Kompozyty cementowe o właściwościach samoczyszczących zawierające TiO_2 modyfikowane węglem*, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 27-29.06.2023 r. – **komunikat**
8. Ł. Kłapiszewski, **P. Jędrzejczak**, A. Ślosarczyk, J. Riha, *Tailoring building materials modified with functional compounds: Assessment of photocatalytic and antimicrobial properties*, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 27-29.06.2023 r. – **poster**
9. Ł. Kłapiszewski, **P. Jędrzejczak**, I. Kłapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, J. Riha, *Construction materials modified with functional nano- and micromaterials with photocatalytic and antimicrobial properties*, 2nd French-Polish Chemistry Congress, Montpellier (Francja), 28-31.08.2023 r. – **poster**

10. **P. Jędrzejczak**, Ł. Klapiszewski, *Materiały hybrydowe z udziałem TiO_2 jako funkcjonalne domieszki do kompozytów cementowych*, XI Kongres Technologii Chemicznej, Poznań, 16-19.09.2024 r. – **komunikat**
11. A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, **P. Jędrzejczak**, M. Thomas, B. Gapiński, M. Janczarek, Ł. Klapiszewski, *Inżynieryjne kompozyty cementowe jako przykład materiałów funkcjonalnych – najnowsze trendy i perspektywy rozwoju*, XI Kongres Technologii Chemicznej, Poznań, 16-19.09.2024 r. – **wykład sekcyjny**
12. **P. Jędrzejczak**, Ł. Klapiszewski, *The design of novel carbon- TiO_2 /kraft lignin hybrid systems as functional admixtures for cement mortars with photocatalytic and antimicrobial properties*, Green Technologies for Sustainable Environment, Poznań, 22-26.09.2024 r. – **poster**

11.7. Udział w projektach naukowych

1. Wykonawca w projekcie badawczym finansowanym przez NCN, OPUS 18, nr 2019/35/B/ST8/02535, *Projektowanie kompozytów cementowych domieszkowanych nano- i mikromateriałami funkcjonalnymi o właściwościach fotokatalitycznych i przeciwdrobnoustrojowych*, okres realizacji projektu: 2020-2024, kierownik projektu: dr hab. inż. Łukasz Klapiszewski, prof. PP
2. Wykonawca w projekcie badawczym finansowanym przez NCN, OPUS 23, nr 2022/45/B/ST8/02288, *Projektowanie kompozytów cementowych z wykorzystaniem zrównoważonych związków jonowych: Ocena właściwości strukturalnych i użytkowych*, okres realizacji projektu: 2023-2027, kierownik projektu: dr hab. inż. Łukasz Klapiszewski, prof. PP
3. Wykonawca w Interdyscyplinarnym Grancie Rektorskim nr 0412/SIGR/6579, *Opracowanie niskoemisyjnych mieszanek cementowo-popiołowych oraz cementowo-popiołowo-wapiennych aktywowanych ditlenkiem tytanu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i antysmogowych dla budownictwa kubaturowego*, okres realizacji projektu: 2022-2024, kierownik projektu: dr hab. inż. Agnieszka Ślosarczyk, prof. PP

11.8. Odbyte staże naukowe

Czech Technical University in Prague

18.03.2024-17.06.2024

Faculty of Civil Engineering

Department of Materials Engineering and Chemistry

Osoba przyjmująca na staż: prof. Ing. Robert Černý, DrSc.

Staż naukowy w ramach projektu STER

11.9. Uzyskane nagrody i wyróżnienia

Stypendium dla młodych badaczy z Poznańskiego środowiska naukowego przyznane za wyróżniający się dorobek naukowy w zakresie *wytwarzania nowatorskich układów hybrydowych tlenek tytanu(IV)-lignina kraft oraz ich zastosowania w roli domieszek i/lub dodatków do kompozytów cementowych oraz polimerowych*, Poznań 2024 rok.

11.10. Dane naukometryczne – podsumowanie

Liczba publikacja		15
Liczba rozdziałów w monografiach		4
Sumaryczny IF (obowiązujący/aktualny)		101
Średni IF na publikację (obowiązujący/aktualny)		6,73
Suma punktów MNiSW (wartości obowiązujące)		1860
Średnia punktów MNiSW (wartości obowiązujące) na jedną publikację		124
Dane wg bazy <i>Scopus</i> (stan na 24.03.2025 r.)	ilość cytowań: indeks Hirsch:	457 9
Dane wg bazy <i>Web of Science</i> (stan na 24.03.2025 r.)	ilość cytowań: indeks Hirsch:	410 9
Dane wg bazy <i>Google Scholar</i> (stan na 24.03.2025 r.)	ilość cytowań: indeks Hirsch:	538 9

ZAŁĄCZNIKI

PUBLIKACJE STANOWIĄCE PODSTAWĘ PRACY DOKTORSKIEJ

Artykuł

A1

P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski,
A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski

*The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement
composites with photocatalytic and antibacterial functions*

Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139

IF = 5,3; MNI_{SW} = 100

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>

Artykuł

A2

P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski,
A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Klapiszewski

*Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites:
A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*

Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747

IF = 6,7; MNiSW = 140

<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107747>

Artykuł udostępniono bez zmian na podstawie licencji *Creative Commons* (CC BY 4.0)

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties

Patryk Jędrzejczak^a, Marcin Janczarek^a, Anna Parus^a, Bartosz Gapiński^b,
Petr Hotěk^c, Lukáš Fiala^c, Teofil Jesionowski^a, Agnieszka Ślosarczyk^d,
Robert Černý^c, Łukasz Kłapiszewski^{a,*}

^a Institute of Chemical Technology and Engineering, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, PL-60965, Poznan, Poland

^b Institute of Mechanical Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Poznan University of Technology, Piotrowo 5, PL-60965, Poznan, Poland

^c Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic

^d Institute of Building Engineering, Faculty of Civil and Transport Engineering, Poznan University of Technology, Piotrowo 5, PL-60965, Poznan, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon-modified TiO₂
Cement composites
Photocatalytic properties
Antimicrobial action
Porosity
Freeze–thaw resistance

ABSTRACT

Carbon-modified titanium(IV) oxide with improved photocatalytic properties under visible light was used as an admixture for cement composites. For this purpose, two commercially available titanium(IV) oxides differing in crystallographic form, and two synthesized for the experiment from titanyl sulfate hydrate and titanium(IV) isopropoxide were used as starting materials, with ethylene glycol as the carbon source. The effect of carbon modification on the surface of titania was to increase the BET surface area, which resulted in a greater tendency of TiO₂ nanoparticles to aggregate and agglomerate, higher water adsorption on the oxide surface, and lower temperature stability. Nevertheless, electrokinetic studies demonstrated the stability of modified titanium(IV) oxides in alkaline media, and the increased BET surface area led to a significant increase in their activity in a photodegradation reaction, especially in the visible light range in the case of oxides containing a higher content of the anatase form. The photocatalytic properties of titanium(IV) oxides were maintained after incorporation into the cement matrix. For composites with carbon-modified titania admixtures an improvement in photocatalytic activity was higher in the UV than in the visible light range. In general, modification of titanium(IV) oxide with carbon did not significantly affect the mechanical and durability properties of the cement composites. For both modified and unmodified oxides, a reduction in heat during hydration of the cementitious binder and increases in flexural and compressive strengths were observed at later curing times. This is related to the presence of TiO₂ nanoparticles, which, being additional active centers, contribute to the initiation of C–S–H phase growth and refinement of the composite structure, as confirmed by the increased proportion of micro- and nanopores. An additional effect of

* Corresponding author.

E-mail address: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl (Ł. Kłapiszewski).

introducing titanium(IV) oxide, especially the anatase variety, into the cement matrix was an improvement in the antibacterial properties of the composite.

1. Introduction

In the design of cementitious materials, especially those exposed to outdoor conditions, it is increasingly common to introduce functionalities enabling the maintenance of an aesthetic appearance while also taking account of environmental issues [1–4]. The constant exposure of these materials to air pollutants (such as SO₂, ozone, and particulate matter) and microorganisms (including algae and fungi), in addition to variable weather conditions, can result in material loss, discoloration, contamination, and structural failure [5]. Therefore, the incorporation into building materials of special additives responsible for the elimination of these detrimental factors remains a significant challenge. Besides having self-cleaning properties, such materials can also combat smog (for example, by removing NO_x from the air [6]). To provide such functions, the additives must have photocatalytic properties. Among various semiconductor materials (especially metal oxides) that enable photocatalytic reactions, titanium dioxide (TiO₂; titania) deserves special attention [7,8]. The successful imparting of self-cleaning and smog-abating functions to cementitious materials depends on the synergistic effect of photo-induced redox reactions of compounds adsorbed on TiO₂ and its superhydrophilic properties [1,2,4]. Furthermore, the presence of titania nanoparticles in the cementitious structure has an influence on the performance of the resultant material, affecting its mechanical, structural and rheological properties, and thus also its usability [9]. Although titania nanoparticles are chemically inert with cement, TiO₂ can accelerate cement hydration or increase the compressive strength of cementitious materials [10]. Therefore, it is important to consider this issue in the course of research on introducing photocatalytic properties to construction materials.

To obtain building materials with photocatalytic properties, one of three approaches is utilized: (i) introducing a photocatalyst into the cement matrix, (ii) applying a thin layer of photoactive material, such as paint, enamel, or a suspension of photocatalyst, onto the cement composite, or (iii) producing a cement composite with a thick layer of photoactive mortar applied onto it. Currently, the most frequently employed solution is the first one mentioned [11]. Commercial pristine titanium(IV) oxides are most commonly used as a photocatalysts, with solutions aiming to enhance the photocatalytic properties of the material focusing on factors such as the amount of introduced material, its particle size and polymorphic variety, as well as the composition of the cement mixture itself [9,11–13]. For example, in the work by Guo et al. cement composites were compared, where ordinary Portland cement or white cement were used as binder, and 2% or 5% of commercial titanium(IV) oxide by weight of cement was introduced. Better results in terms of photocatalytic NO_x removal were achieved using white cement as the binder. The obtained outcomes were linked to stronger light absorption by cement composites containing ordinary Portland cement, as well as poorer charge separation caused by the presence of this binder [13].

Because of its properties, titanium dioxide is the best-recognized photocatalyst. Nevertheless, this material has some important limitations that affect the possibility of wider application. First of all, TiO₂ can be activated only by UV light, which limits photocatalytic efficiency in solar-induced processes. In addition, many efforts have been made to minimize the unfavorable phenomenon of recombination of charge carriers (electrons and holes). Both of these problems can be overcome by appropriate modification of titanium dioxide [14,15]. Widely used modification strategies include metal or non-metal doping, noble metal deposition, and coupling of semiconductors. Mainly non-metal (nitrogen or/and carbon) modified TiO₂ photocatalysts have been considered for introduction into building materials [16–23]. Very good results, especially in the field of visible light activation, have been reported for carbon-modified titania [16–20]. The low cost and simplicity of preparation of such photocatalysts offer promising opportunities for the application of these materials. However, the number of reports about the application of carbon-containing titania as a photoactive component of building materials is relatively small [24–28]. Especially, there is the lack of comprehensive studies on mechanical and structural properties of such materials. Furthermore, in this work, the new approach have been considered: C–TiO₂ photocatalysts prepared using different titania matrices were applied in cement composites. The photocatalytic, mechanical and structural properties of the resultant materials were comprehensively evaluated, especially with regard to the crystallographic form and carbon modification of titanium(IV) oxide. An important element of the research was the testing of the developed composites for inhibition of the growth of selected bacteria and fungi, as well as their behavior under freeze–thaw cycles simulating the natural conditions to which the material would be exposed when in use.

2. Materials and methods

2.1. Materials

TiO₂ with the trade name Aeroxide® P25 (CAS number: 13463-67-7), consisting of anatase and rutile, purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim am Albuch, Germany) – P25; and (ii) TiO₂ in the anatase crystallographic form (CAS number: 1317-70-0), also supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim am Albuch, Germany) – AN, were used in this paper.

In addition, two precursors were used for the synthesis of other types of TiO₂: (i) titanyl sulfate hydrate, also known as titanium(IV) oxide sulfate sulfuric acid hydrate (TiOSO₄·xH₂O + H₂SO₄, CAS number: 123334-00-9) from Alfa Aesar (Kandel, Germany), abbreviated in this paper as TiOSO₄·2H₂O; and (ii) titanium(IV) isopropoxide (TTIP, CAS number: 546-68-9), supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim am Albuch, Germany). For the synthesis of TiO₂ from TiOSO₄·2H₂O, apart from the precursor, sodium hydroxide (CAS number: 1310-73-2), supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim am Albuch, Germany), was used. Concentrated nitric acid (CAS number: 7697-37-2, Chempur®, Piekary Śląskie, Poland) and propanol-2-ol (CAS number: 67-63-0, Chempur®, Piekary Śląskie, Poland) were

also used to obtain TiO_2 from titanium(IV) isopropoxide.

All titanium dioxides used in the work were modified with ethylene glycol (anhydrous, 99.8%, CAS number: 107-21-1), purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim am Albuch, Germany), as a carbon source.

In this study, CEM I 42.5R Portland cement (Górażdże S.A., Górażdże, Poland), distilled water, and standard quartz sand (Kwarcmix, Tomaszów Mazowiecki, Poland) were used to produce cement composites.

2.2. Preparation of TiO_2 from titanyl sulfate hydrate precursor

Titanium(IV) oxide sulfate sulfuric acid hydrate was used as a precursor for the synthesis of titanium(IV) oxide. The process consisted of the following steps: (i) dissolution of 50 g of $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ in 1350 mL of distilled water; (ii) heating of the mixture to 80 °C, during which a white precipitate began to form upon reaching 70 °C; (iii) addition of a 1 mol/L solution of sodium hydroxide dropwise to reach a pH of 5.5; (iv) stirring of the mixture for 24 h; (v) separation of the precipitate from the solution using reduced pressure filtration; (vi) drying of the product at 80 °C for 24 h; (vii) calcination for 1 h at 400 °C to obtain the crystalline form **TS**, or modification of the product to obtain the modified form **TSM**. To homogenize the particle size of the obtained titanium(IV) oxides, they were ground in an agate mortar and sieved through an 80 μm mesh size sieve.

2.3. Preparation of TiO_2 from titanium(IV) isopropoxide precursor

The first step in obtaining titanium(IV) oxide from the precursor titanium(IV) isopropoxide (TTIP) involved preparing two solutions: solution A, consisting of 50 mL TTIP in 400 mL isopropanol; and solution B, obtained by adding 6 mL of concentrated nitric acid (V) to 300 mL of distilled water. These solutions were stirred for 1 h. The synthesis of TiO_2 then took place in the following steps: (i) solution A was placed in a three-neck flask equipped with a reflux condenser and heated to 60 °C using a water bath; (ii) when that temperature was reached, solution B was slowly added dropwise for 4 h; (iii) after the sol became a gel, the product was separated from the solvents using vacuum evaporation; (iv) the product was dried at 80 °C for 24 h, (v) calcination was carried out for 1 h at 400 °C to obtain the crystalline form **TT**, or the product underwent modification to obtain the modified form **TTM**.

To homogenize the particle size of the obtained titanium(IV) oxides, they were ground in an agate mortar and sieved through an 80 μm mesh size sieve.

2.4. Modification of TiO_2 powders using ethylene glycol

In the next stage, to obtain a form of titanium(IV) oxide active in visible light, carbon modification was carried out using ethylene glycol as a source of carbon, based on a previously reported method [29]. The modification process began with the preparation of an aqueous solution of ethylene glycol. For this purpose, 0.6 mL of ethylene glycol was added to 24.4 mL of distilled water. Once a homogeneous solution was obtained, 5 g of the selected titanium(IV) oxide was added to it. In the next step, the mixture was placed in an ultrasonic bath for 30 min, after which it was stirred using a magnetic stirrer for 24 h. The suspension was then kept at 120 °C for 5 h to evaporate the water. The resulting powder was ground in a mortar and then subjected to a temperature of 250 °C for 1 h. The system was removed from the oven immediately after the process was completed. The next stage involved removing impurities resulting from the modification process. For this purpose, the system was washed three times with distilled water, each time using 40 mL of water per 0.5 g of product. The product was separated from the water by centrifuging for 15 min at 4000 rpm. The resulting product was then dried at a temperature of 105 °C for 24 h to remove water remaining after the washing process. The final product was ground in a mortar and passed through a sieve with a mesh size of 80 μm . Samples **P25**, **AN**, **TS** and **TT** were subjected to this modification, resulting in samples labeled **P25M**, **ANM**, **TSM** and **TTM**, respectively.

2.5. Characterization of unmodified and carbon-modified titanium oxides

Scanning electron microscope (SEM) images were recorded with a Tescan VEGA3 apparatus (Tescan Orsay Holding a.s., Brno, Czech Republic). Before testing, the samples were coated with Au for a time of 120 s using a Balzers PV205P coater.

Particle size distributions were determined with a Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) using the noninvasive back scattering (NIBS) method (the measurement range is from 0.6 to 6000 nm).

Electrokinetic tests were performed in 0.001 M NaCl electrolyte using a Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) equipped with an MPT-2 automatic titration system.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were obtained using a Vertex 70 spectrometer (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany). Analysis was performed over a wavenumber range of 4000–450 cm^{-1} (resolution 0.5 cm^{-1} ; number of scans: 64).

A Jupiter STA 449F3 apparatus (Netzsch, Selb, Germany) was employed to perform thermogravimetric analysis (TGA). The thermal stability tests were carried out under flowing nitrogen (40 cm^3/min) at a heating rate of 10 °C/min over a temperature range of 30–1000 °C, with an initial sample weight of approximately 10 mg.

To determine the phase composition and crystallite sizes of the powdered materials, a Rigaku SmartLab SE X-ray diffractometer (XRD; Rigaku, Japan) was used, with measurements made using monochromatic radiation. The wavelength used corresponds to the K emission line of copper, in the angular range 10–80° on a scale of 2 θ , and the pitch of the goniometer was 0.008°. For the calculation of crystallite sizes and quantitative phase analysis Rigaku SmartLab Studio II software supplied with the X-ray diffractometer was used. Crystallite sizes were calculated by the Scherrer equation using corrected full width at half maximum (FWHM) of the most intense XRD peaks of anatase at ca. 25.3 deg. The value of 0.891 was used as a constant in the Scherrer equation. The quantitative phase analysis of obtained XRD patterns was performed by Rietveld refinement method using the instrument software.

An ASAP 2020 physisorption analyzer (Micromeritics Instrument Co., Norcross, Georgia, USA) was used to determine the surface parameters of the obtained powders, including Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area, pore volume, and pore size, using low-

temperature N_2 sorption. Due to the high accuracy of the instrument used, the surface area, pore volume and pore size were determined with accuracies of $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ and 0.01 nm , respectively.

2.6. Investigation of photocatalytic activity

The photocatalytic activity of the titanium(IV) oxides, both unmodified and carbon-modified, was evaluated against a model organic pollutant, namely a 10 mg/L aqueous solution of 4-chlorophenol (4-CP). In the first stage, a dispersion of the selected titanium (IV) oxide in a system containing the aforementioned halogen derivative of phenol was prepared. For this purpose, 100 mg of the selected titanium(IV) oxide was introduced into 100 mL of a 10 mg/L solution of 4-CP. Then, a quartz flask containing the above suspension was subjected to ultrasound for 10 min . After this stage, the system was placed in the dark and stirred with a magnetic stirrer for 30 min to establish adsorption–desorption equilibrium. Then, an LED lamp was turned on, either emitting ultraviolet radiation at a wavelength of 395 nm or allowing the system to be irradiated with visible light with a color temperature of 4500 K , depending on whether the photocatalytic activity was to be assessed under ultraviolet radiation or visible light. Both LED lamps, from Bridgelux (Fremont, California, USA), were made using chip-on-board technology and had a power of 50 W . They were additionally equipped with an active cooling system, which consisted of an aluminum radiator and a fan. The presence of these elements was intended to dissipate the generated heat and thus ensure a stable temperature during the test of photocatalytic activity. The intensity of the UV radiation was $500 \pm 10 \text{ mW/cm}^2$, while the intensity of visible light was $190000 \pm 5000 \text{ lx}$. After exposure to the LED lamps for 6 h , 3 mL of the suspension was taken every 30 min and filtered through a syringe filter (Macherey-Nagel, Duren, Germany). Finally, a UV–Vis spectrophotometer (V-750, Jasco, Tokyo, Japan) was used to monitor the concentration of 4-chlorophenol in the filtrate based on its absorbance at 280 nm . The concentration of the model organic pollutant was read from the obtained standard curve.

2.7. Preparation of cement composites using unmodified and carbon-modified TiO_2 powders

A reference cement composite consisting of CEM I 42.5R Portland cement, distilled water, and standard quartz sand was produced by the standard procedure described in EN 196–1. In addition, a detailed description of the preparation of the composite is given in our earlier papers [9,30]. Cement composites doped with unmodified and carbon-modified TiO_2 were prepared according to the same methodology, but the appropriate admixture in the amount of $1.0 \text{ wt\%}$ was introduced into the mixer bowl in the form of a suspension in the entire volume of mixing water blended using a magnetic stirrer. The content of $1.0 \text{ wt\%}$ was selected as the most favorable on the basis of our previous optimization studies, presented in detail in our earlier work [9]. Samples were obtained in the shape of cuboidal beams with dimensions $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$.

2.8. Characterization of cement composites

To determine the consistency of the produced cement mortars, the flow-table test, using a shaking table, was employed. The standard test was carried out in accordance with the procedure described in EN 1015–3.

The heat of hydration test was performed using a semi-adiabatic calorimeter (Testing, Berlin, Germany) according to the procedure described in EN 196–9.

Flexural and compressive strength tests were assessed according to the EN 196-1 standard using a Matest Servoplus Evolution strength machine (MATEST S.p.A., Treviolo, Italy).

The morphology and microstructure of the cement composites were analyzed using microphotographs obtained with a Tescan VEGA3 scanning electron microscope (SEM) (Tescan Orsay Holding a.s., Brno, Czech Republic).

The pore size distribution was determined by mercury intrusion porosimetry (MIP) using Pascal 140 and Pascal 440 devices (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). The radius of pores d_p (m) was determined from the surface tension of mercury in laboratory conditions $\gamma = 0.48 \text{ N/m}$, the wetting angle of mercury with silicates $\phi = 130^\circ$, and the applied pressure p (MPa) using Washburn's formula (Eq. 1):

$$d_p = - \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{p} \quad (1)$$

Non-invasive computed tomography (CT) measurements were made with a Phoenix V|tome|x S240 microtomograph (microCT) from GE Waygate Technologies, Hürth, Germany. This device is equipped with two sources of X-ray radiation (X-ray tube/source): a microfocus lamp with a maximum voltage of 240 kV providing power up to 320 W , and a nanofocus lamp with a maximum voltage of 180 kV and a power of 15 W .

2.9. Evaluation of photocatalytic properties

To assess the photocatalytic properties of the cement composites, a plate of $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ was cut out of the beams prepared for the bending and compressive strength tests. Quartz tubes with an inner diameter of 3.2 cm , an outer diameter of 3.6 cm and a height of 7.0 cm were then attached to such a plate with silicone, limiting the analyzed surface to the same size. Phenol at a concentration of 10 mg/L was selected as a model compound for photocatalytic tests. The colorimetric method of phenol determination by coupling with 4-nitroaniline diazonium chloride was applied. For this purpose, 0.005 M 4-nitroaniline solution, 0.5 M sodium carbonate solution and a saturated solution of sodium nitrate(III) were used. The first of these solutions was prepared by first dissolving 0.174 g of 4-nitroaniline in 38.75 mL of concentrated HCl; the whole amount was then transferred to a 250 mL volumetric flask and filled up to the mark with distilled water. These solutions were used to prepare a base solution for colorimetric determination of phenol. Here, 20 mL of a 0.005 M 4-nitroaniline solution was placed in an ice bath. After cooling, a saturated sodium nitrate(III) solution was added dropwise until discoloration, and then 30 mL of 0.5 M sodium carbonate solution was added. The whole amount

was transferred to a 100 mL volumetric flask, which was finally filled with distilled water to the mark. The solution obtained in this way will be referred to as solution C.

The photocatalytic activity of the cement composites was determined using the two LED lamps, emitting respectively ultraviolet radiation and visible light, described above in section 2.6. Before evaluation of the photocatalytic activity of the composites, the adsorption–desorption balance was determined. To do this, 40 mL of phenol solution at a concentration of 10 mg/L was added to the system and stirred for 24 h without access to light. Then the solution was replaced with a new one, the phenol concentration was checked after 30 min of mixing in the dark room, and the appropriate LED lamp was turned on. Thereafter, samples were taken after 6 and 24 h of irradiation. The volume of each collected sample was 5 mL. Each sample was passed through syringe filters (Macherey-Nagel, Duren, Germany) to remove particulate matter. Next, 5 mL of solution C was added to each sample, enabling the colorimetric determination of phenol. After shaking for about a minute, the samples were allowed to stand for 3 h. The phenol concentration was determined using a UV–Vis spectrophotometer (V-750, Jasco, Tokyo, Japan) based on absorbance at 477 nm.

2.10. Evaluation of microbial purity

Microbiological purity was assessed using three methods: the contact-plate, imprint methods and by measuring the change in the optical density of the culture, using methods analogous to those described in Refs. [9,30,31].

The method for measuring the change in optical density at 600 nm (OD 600) consisted of placing an analyzed sample of approximately 500 mg in a sterile conical flask and adding 50 mL of sterile liquid tryptic-soy broth (TSB), followed by incubation for 24 h at 30 °C with constant shaking at 110 rpm. After this time, the culture medium suspension was collected, placed in a 96-well plate and optical density measurements were taken at 600 nm using a Synergy HTX spectrophotometric multi-mode reader (BioTek Instruments, Winooski, Vermont, USA). Liquid cultures were established in triplicate. From each replicate, the suspension was collected three times and OD 600 measurements were taken.

The optical density values obtained were then converted to microbial cell counts using the online calculator *E. coli* Cell Culture Concentration from OD600 Calculator [32].

The next method was a growth method, which involved placing cement samples measuring 5 mm × 5 mm × 2 mm in Petri dishes

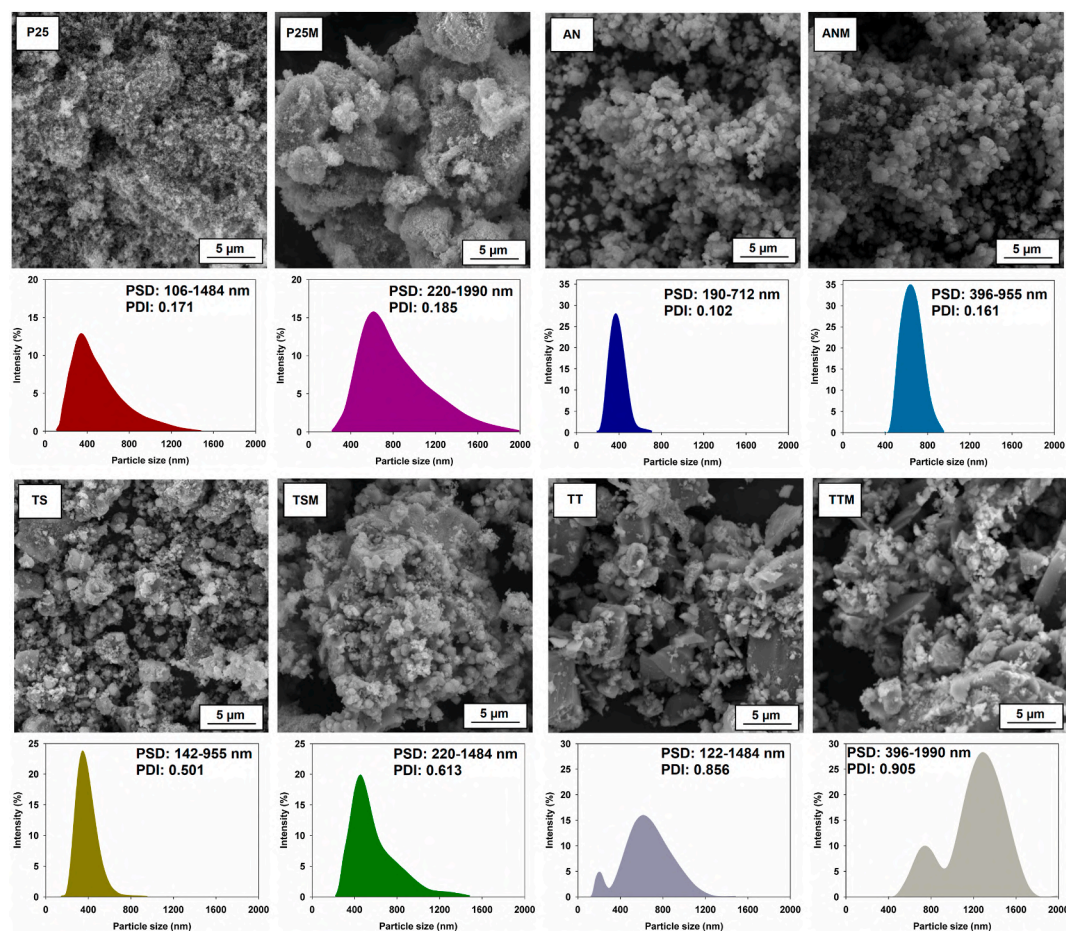


Fig. 1. SEM images and particle size distribution of commercial (P25 and AN) and synthesized (TS and TT) TiO_2 (unmodified and carbon-modified forms).

filled with sterile tryptic soy agar (TSA). The plates were closed and incubated at 30 °C for 24 h. Afterwards, the microbial growth was established based on a visual analysis. In addition, images of cement samples were also taken.

The last method used to determine the purity of the cement samples was the contact method. Here, a cement sample of similar dimensions to those used in the previous contact method was placed on sterile tryptic soy agar (TSA), closed and incubated at 30 °C for 12 h. Then the cement sample was removed, and the plate was closed and incubated at 30 °C for 24 h. After this time, the plate was analyzed for the presence of colonies of microorganisms and images were also taken.

All methods were performed in triplicate.

2.11. Frost resistance tests of cement composites

The test using freezing–thawing cycles was carried out in accordance with the PN-B-06265:2022 standard, in a Toropol K-012 freezing chamber with forced air circulation (ToRoPoL Sp. z o.o., Warsaw, Poland). After 28 days of maturing in water, 6 out of 12 mortar samples (with dimensions of 40 mm × 40 mm × 160 mm) were weighed and placed in a climate chamber. The samples were subjected to 150 cycles of freezing and thawing. The specimens were then reweighed and subjected to flexural and compressive strength tests as described in section 2.8.3. The remaining six reference samples were also weighed and subjected to strength tests. The detailed procedure of the test is laid down in the PN-B-06265:2022 standard, and is additionally described in our previous papers [9, 30].

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of unmodified and carbon-modified titanium dioxides

3.1.1. Morphology and dispersive characteristics

As can be seen in the SEM images in Fig. 1, each of the analyzed oxides shows a tendency to aggregate and agglomerate. These observations correlate with the results obtained by measuring particle size ranges (see Fig. 1). Pristine titanium(IV) oxide particle sizes range from 106–190 nm to 712–1484 nm. Following the modification, a shift in particle size distributions towards larger values was observed for all of the analyzed oxides. This implies that the carbon modification increases the tendency of TiO₂ to form larger structures. Comparing the polydispersity indices (PDI) obtained for individual products, it is seen that the commercial forms of TiO₂ are more homogeneous in terms of particle size than the synthesized samples: for P25 and AN, the PDI was 0.171 and 0.102, respectively, while for the TS and TT samples it was 0.501 and 0.856, respectively. In addition, for all products, a slight deterioration in the homogeneity of the system was observed after carbon modification, which may be related to the greater tendency of the modified materials to aggregate and agglomerate. These phenomena apply to nanometric particles of various materials, characterized by high reactivity due to the high density of dangling bonds and defects. Due to the small size of the particles, nanomaterials have high surface energy, and processes tend to reduce this energy through combination into larger clusters or disintegration into smaller structures. Aggregation occurs when the dominant process is the joining of nanoparticles [33]. The method of synthesis is one of the parameters that significantly affect the process of aggregation and agglomeration [33]. The tendency of nanometric particles to aggregate and agglomerate applies to many materials, including titanium(IV) oxides [2,9,34] and zinc oxide [1,30,35,36].

In a study by He et al., it was found that the morphology of carbon-modified titanium(IV) oxides may be affected by the calcination time. The samples with a developed crystal structure had spherical nanoparticles [37]. The particle size of the TiO₂ photocatalyst is an important parameter of this material, because, as demonstrated by Xu et al., the photocatalytic activity is higher for smaller oxide particles [38]. However, Chen et al. reported that the phenomenon of the formation of aggregates of photocatalyst nanoparticles is undesirable, because it can limit the number of active centers capable of absorbing radiation, and thus reduce the photocatalytic activity of such a material [39].

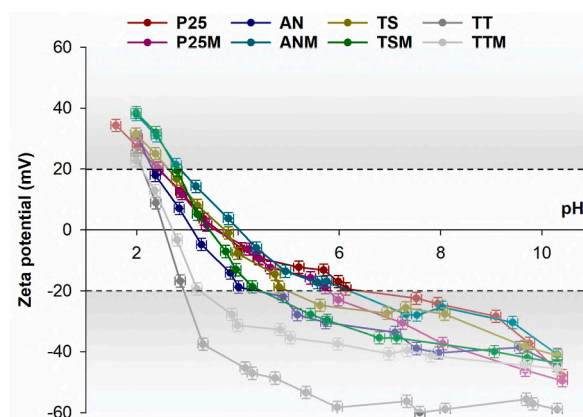


Fig. 2. Zeta potential versus pH of unmodified and carbon-modified titanium dioxides.

3.1.2. Determination of electrokinetic stability

Important information was provided by the study of the electrokinetic potential as a function of pH (see Fig. 2). This function can be used to determine the electrokinetic stability of the dispersion produced by a given titanium(IV) oxide. The dispersion is stable when the electrokinetic potential is greater than +20 mV or less than −20 mV. All tested samples showed good electrokinetic stability at pH below 2 and in an alkaline environment. In the present study, the latter is particularly relevant, as the intention is to use titanium(IV) oxide as an admixture for cement composites, and as is well known, fresh cement mortar provides a highly alkaline environment.

In the case of the P25 and TS oxides, the electrokinetic stability in an alkaline medium improved following modification, while for the AN and TT oxides, lower values of the electrokinetic potential were obtained for unmodified samples. Among the analyzed samples, the most stable electrokinetic dispersions in a highly alkaline environment are produced by synthesized TT oxide, for which the measured values of the electrokinetic potential in an alkaline environment ranged from −55.6 mV to −59.0 mV. The electrokinetic potential of the other TiO₂ samples at alkaline pH ranged from −24.3 mV for P25 to −49.6 mV for P25 M.

The zeta potential values for titanium(IV) oxides obtained in this work are consistent with the literature data. For example, Tang et al. found that the zeta potential of commercial titania, known as Aeroxide® P25, was −38.9 mV at alkaline pH and 30.7 mV at pH 5, with the isoelectric point below pH 7 [40]. Also in our earlier work, we observed that titanium(IV) oxides form electrokinetic stable dispersions in an alkaline environment [9]. In a study by Jafari et al., carbon-modified TiO₂ was obtained, but using 1-butanol or 2-butanol as the carbon source [41]. The isoelectric point of the modified samples was observed to occur at pH 4.7 or 5.3, respectively, while pristine TiO₂ had its isoelectric point at a higher pH value (5.7). Those authors also showed that in an alkaline environment, more stable electrokinetic dispersions were created by unmodified TiO₂; however, the modified oxides also exhibited electrokinetic stability at pH above 7 [41].

3.1.3. Characteristic functional groups

The infrared spectra obtained in this analysis are shown in Fig. 3. The following bands are visible in the spectra of all eight samples: (i) a broad band with a maximum at a wavenumber of about 3600–3200 cm^{−1} originating from the stretching vibrations of hydroxyl groups; (ii) a band at 1632–1608 cm^{−1} characteristic of bending vibrations of OH groups; (iii) a band with a maximum at 785–608 cm^{−1} associated with stretching vibrations of Ti–O and O–Ti–O groups [42]. The first two bands are related to the presence of physically adsorbed water molecules on the surface of the titanium(IV) oxide particles. In addition, the bands in the wavenumber range 785–608 cm^{−1} confirm that the analyzed materials are titanium(IV) oxides. This is consistent with the literature data; metal oxides usually have bands in the dactyloscopic range, and the band in the wavenumber range from 750 to 650 cm^{−1} most probably comes from Ti–O stretching vibrations and corresponds to the anatase phase of TiO₂ [43–45].

3.1.4. Thermal stability

The materials obtained were also characterized in terms of their thermal stability (see Fig. 4). As the diagram shows, in the temperature range from 30 to 700 °C, the commercial materials exhibit greater thermal stability than the materials synthesized in accordance with the proposed methodology. Above this temperature, in the case of the AN and ANM samples, decomposition of residues from the production process most likely occurs, which makes these commercial oxides slightly less thermally stable than, for example, the synthesized TT oxide. Carbon modification lowers the thermal stability of all analyzed oxides. The main mass loss in the case of the analyzed titanium(IV) oxides, observed in the temperature range up to 200 °C, is caused by the evaporation of water molecules physically bound to the TiO₂ surface. This is consistent with the analysis of the FTIR spectra, which revealed the presence of bands originating from the vibrations of hydroxyl groups. The mass loss above 200 °C is most likely related to the decomposition of residues from the synthesis process, as well as partial decomposition of the carbon precursor used for modification. In the case of P25, P25 M, TT, TTM, TS and TSM samples, no further mass losses are observed in the analyzed temperature range above 600 °C.

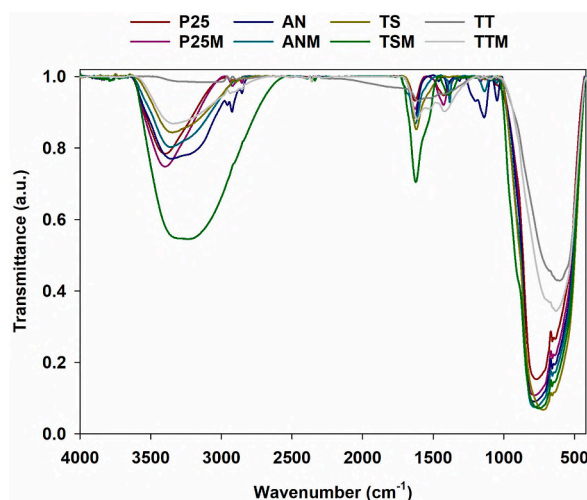


Fig. 3. FTIR spectra of unmodified and carbon-modified titanium dioxides.

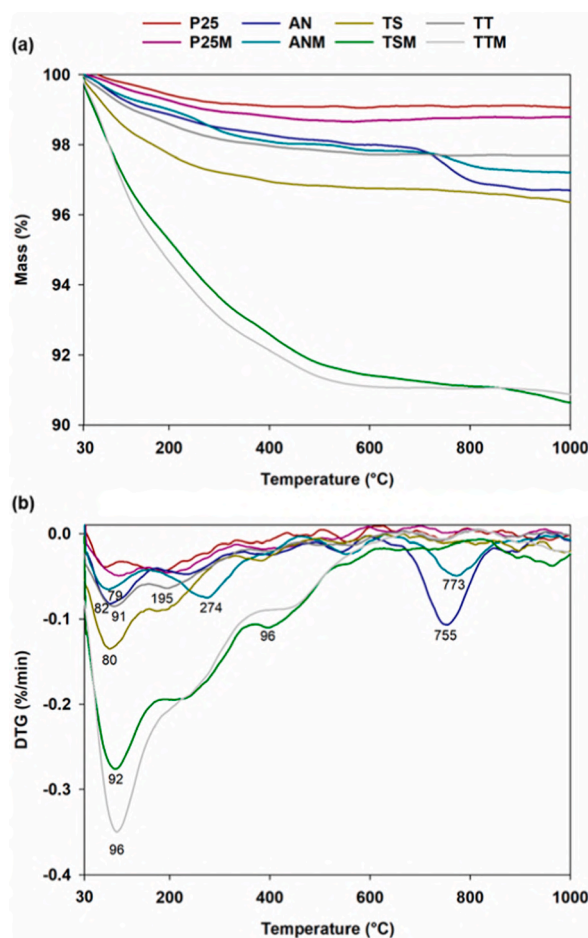


Fig. 4. TGA (a) and DTG (b) curves of unmodified and carbon-modified TiO₂.

3.1.5. Structural and photocatalytic properties

Table 1 and Figs. 5 and 6 show the structural and photocatalytic properties of the analyzed titania powders under UV and Vis irradiation. With the exception of the P25 sample, modification with carbon affected the crystallite size and BET surface area, although in the case of the ANM sample the change concerned only the BET surface area. The phase content of modified titania changed only for sample TTM (the rutile phase was not detected). In the case of unmodified titanium(IV) oxides, a correlation can be observed where a decrease in particle size is associated with an increase in the specific surface area. The highest BET surface area values were obtained

Table 1
Structural and photocatalytic properties of obtained products.

Sample	Phase content (%)			Crystallite size (nm)	BET surface area (m ² /g)	Total volume of pores (cm ³ /g)	Mean size of pores (nm)	Apparent reaction rate constant $\times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	
	A	R	B					UV	Vis
P25	87.1	12.9	–	21.4	52.1	0.021	2.2	21.2 ± 1.6	5.3 ± 0.4
P25M	87.4	12.6	–	21.7	53.5	0.022	2.2	12.2 ± 1.2	6.0 ± 0.5
AN	100	–	–	21.8	81.4	0.031	2.2	3.5 ± 0.3	1.9 ± 0.1
ANM	100	–	–	21.8	92.1	0.038	2.2	14.9 ± 1.2	8.9 ± 0.7
TS	100	–	–	7.9	114.0	0.046	2.2	6.4 ± 0.5	2.1 ± 0.2
TSM	100	–	–	6.0	179.7	0.113	2.2	46.9 ± 3.7	26.7 ± 2.1
TT	80.7	6.7	12.6	7.7	67.4	0.034	2.2	7.7 ± 0.6	2.6 ± 0.2
TTM	85.0	–	15.0	4.4	229.6	0.145	2.2	29.5 ± 2.3	19.7 ± 1.5

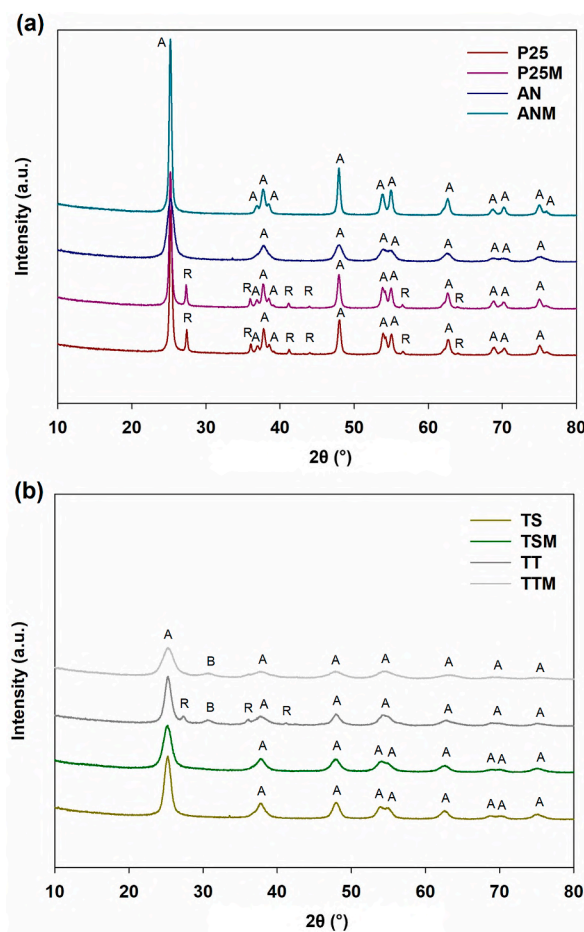


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for unmodified and carbon-modified titanium dioxides: P25, P25 M and AN, ANM (a); TS, TSM and TT, TTM (b). A – anatase, R – rutile, B – brookite.

for the AN and TS samples, which had the smallest particles. However, concerning the specific surface area of the samples after carbon modification, the aforementioned correlation is no longer evident. This is due to the varying susceptibility of titanium(IV) oxides to carbon modification, resulting in different degrees of property changes, such as tendencies for aggregation and agglomeration. Additionally, carbon modification was applied to the synthesized amorphous titanium(IV) oxides, resulting in TSM and TTM samples. In contrast, the unmodified TS and TT oxides underwent thermal treatment during which a crystalline structure developed.

The UV-induced photocatalytic activity of P25 M was lower by 42.4% than that of pristine P25. This observation was in agreement with previous reports on carbon-modified titania [18]. However, completely different results were obtained for the other samples, which underwent significant improvements in photocatalytic activity. In the case of TSM titania, the 4-CP degradation efficiency was 7.3 times higher than for the pristine sample. Fig. 6a shows that the photodegradation efficiency of the TSM sample is significantly higher (92% after 60 min) than that of P25 (72% after 60 min). The reason for the improvement may be the larger surface areas of the modified samples. Given that the phase composition of unmodified and carbon-modified TiO_2 is almost the same (ANM, TSM) or only slightly different (TTM), the photocatalytic activity may be primarily determined by the surface area. The efficiencies of photooxidation of organic compounds have often been correlated with a kinetic model assuming that the reaction of surface-adsorbed reactants (according to a Langmuir isotherm) is the efficiency-determining step [46,47]. Considering photocatalytic activity under visible light, for all titania samples improvements in comparison to pristine materials were reported. In the case of P25 the improvement was smaller. The differences in the Vis-induced photodegradation efficiency of P25 M and TSM were significant: 37% after 60 min for P25 M and 80% after 60 min for TSM (see Fig. 6b). The presence of surface hydroxyl groups is important for the reactivity of initially generated titanium–polyol surface complexes as the final form of the carbon sensitizer layer on the titania surface [29]. Owing to the larger BET surface area, the density of surface hydroxyl groups (in samples ANM, TSM, TTM) may be higher, allowing the formation of a sensitizer layer responsible for high Vis-induced photocatalytic activity. This hypothesis one can confirm by the correlation between BET surface area and the intensity of beige color of modified samples as a visual presence of carbon sensitizer. The highest intensity of color was observed for TTM sample and the lowest for P25 M.

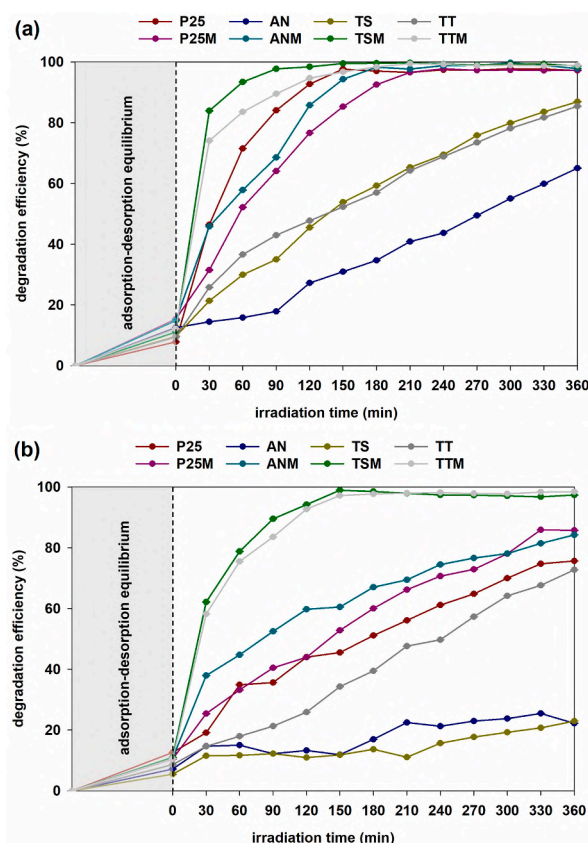


Fig. 6. Relative concentration of 4-chlorophenol as a function of exposure time during assessment of the photocatalytic activity of the analyzed titanium(IV) oxides using a lamp emitting ultraviolet (a) or visible light (b) radiation.

3.2. Characteristics of fresh cement mortars

3.2.1. Flow-table test

To evaluate the plasticity properties of the obtained cement composites, a flow-table test was carried out (see Table 2). The flow size of all samples ranges from 145 to 170 mm, with the highest value obtained for the reference mortar and for CEM_ANM. The addition of unmodified titanium(IV) oxides caused a deterioration in mortar plasticity, most likely due to the fact that nano-sized TiO_2 particles tend to bind free water. For the samples CEM_TT, CEM_P25, CEM_TS and CEM_AN, the flow values were 145, 150, 155 and 165 mm, respectively. The use of carbon-modified TiO_2 forms as admixtures also leads to mortars of lower plasticity than the reference product. The only exception to this is the CEM_ANM sample, which had the same value of flow as the reference sample. Comparing the results for cement mortars containing unmodified and carbon-modified titanium(IV) oxides, it is observed that carbon modification led to composites with lower workability.

These results are consistent with the literature data. It was reported by Hernández-Rodríguez et al. that the replacement of 5% or 10% by weight of cement with titanium(IV) oxide, in the form of Aeroxide P25, did not affect the consistency of the cement mortar

Table 2

Flow test, heat of hydration and mechanical properties data for a reference sample (CEM) and cement composites doped with commercial (P25 and AN) and synthesized (TS and TT) titanium dioxides (unmodified and carbon-modified forms).

Sample	Flow test (mm)	Heat of hydration (J/g)				Average flexural strength (MPa)			Average compressive strength (MPa)		
		12 h	24 h	48 h	72 h	3 days	7 days	28 days	3 days	7 days	28 days
CEM	170 ± 5	182	291	363	390	5.2 ± 0.2	7.2 ± 0.1	8.0 ± 0.2	28.7 ± 0.3	34.1 ± 0.6	56.8 ± 0.5
CEM_P25	150 ± 3	195	277	333	355	5.7 ± 0.1	6.7 ± 0.2	8.2 ± 0.2	34.3 ± 0.5	41.8 ± 0.5	56.8 ± 0.3
CEM_P25 M	160 ± 3	191	286	352	378	6.0 ± 0.2	7.2 ± 0.2	7.8 ± 0.5	33.9 ± 0.3	44.4 ± 0.3	57.5 ± 1.0
CEM_AN	165 ± 5	204	290	347	368	5.0 ± 0.2	6.6 ± 0.2	9.5 ± 0.6	34.0 ± 0.4	46.4 ± 0.7	62.3 ± 0.5
CEM_ANM	170 ± 5	180	288	351	377	5.9 ± 0.1	6.8 ± 0.2	9.5 ± 0.5	35.2 ± 0.3	45.6 ± 0.5	60.1 ± 0.5
CEM_TS	155 ± 3	181	274	341	369	5.3 ± 0.2	6.7 ± 0.3	8.0 ± 0.2	33.5 ± 0.3	42.5 ± 0.4	66.3 ± 0.5
CEM_TSM	165 ± 5	182	293	361	387	5.1 ± 0.1	6.6 ± 0.3	8.6 ± 0.2	33.7 ± 0.4	44.7 ± 0.5	66.2 ± 0.4
CEM_TT	145 ± 5	167	278	346	373	5.1 ± 0.2	5.6 ± 0.3	8.0 ± 0.5	31.8 ± 0.4	40.4 ± 0.7	61.3 ± 0.9
CEM_TTM	155 ± 3	165	263	348	385	5.6 ± 0.1	6.4 ± 0.2	8.5 ± 0.2	31.9 ± 0.4	42.9 ± 0.7	60.6 ± 0.8

obtained. However, it was observed that the sample with the addition of TiO_2 was slightly drier, which was related to the large BET surface area of the material used and the shape index of its particles, leading to a greater water adsorption capacity of the TiO_2 particles [48]. On the other hand, in a study by Fernandes et al., the introduction of TiO_2 in amounts of 2.5%–10% by weight of cement required an increase in the water/cement ratio in order to obtain the same consistency as for the reference mortar. The findings were linked to the filler effect that can be exhibited in the cement matrix of TiO_2 nanoparticles, as well as the ability of titanium(IV) oxide particles to bind more water molecules on their surface and the fact that TiO_2 is insoluble in water [49]. Slightly different conclusions were reached by Liu et al. [50]. They reported that the addition of titanium(IV) oxide particles with a particle diameter of 25 nm in amounts of up to 1% by weight of cement caused the workability of fresh cement mortar to increase, while the introduction of larger amounts of TiO_2 (1–3% by weight of cement) reduced the workability [50]. This was confirmed in a study by Joshaghani et al., in which the use of nanometric TiO_2 particles as admixtures for cement mortars in amounts of 3% and 5% by weight of cement caused a deterioration in workability, even with the addition of a superplasticizer [51].

3.2.2. Heat of hydration test

The heat of hydration of the analyzed cement composites was determined on the basis of increases in the temperature of the cement mortar, which is a function of cement hydration. The values obtained are given in Table 2. The highest value of the heat of hydration after 72 h (390 J/g) was obtained for CEM. Thus, the use of titanium(IV) oxides in both modified and unmodified form led to lower heats of hydration after 72 h. The lowest value (as much as 35 J/g lower than the value for CEM) was obtained for the CEM_P25 sample. Carbon modification of the titanium(IV) oxide used as an admixture for cement composites led to higher values of the heat of hydration after 72 h. In the case of heat of hydration after 12 h, cement mortars containing commercial TiO_2 had higher values of this parameter than both CEM and composites containing synthesized titanium(IV) oxides.

In the literature one can find information both confirming and contradicting the results obtained in this work. The effect of TiO_2 as an admixture for cement composites depends on both the type of titanium(IV) oxide and the amount used. In a study by Ma et al., the influence of TiO_2 on the heat of hydration was determined by means of an analysis of the released heat of hydration as a function of time [52]. In samples both with and without the addition of TiO_2 , two exothermic peaks were observed: the first, occurring below 3 h, is associated with the reaction of tricalcium aluminate (C_3A), while the second corresponds to the hydration of tricalcium silicate (C_3S). As a result of introducing 3% by weight of TiO_2 into the cement matrix, the intensity of the exothermic peak associated with the C_3S reaction increases and the time of its occurrence is shortened. In addition, the peak of this reaction occurs 157.2 min earlier than in the case of the sample without TiO_2 . This is related to the fact that inert or active nanoparticles may constitute additional heterogeneous nucleation sites for hydration products, and crystallization nuclei are densely present in the grain boundary area, so that they can clearly promote cement hydration. It was also observed in that work that the use of titanium(IV) oxide as an admixture leads to the release of more heat during hydration, especially in the initial hardening period, i.e. during the first 30 h [52]. Other results were reported in the work of Janus et al., in which nitrogen-modified titanium(IV) oxide was used as an admixture, constituting 1, 3 and 5 wt % of the cement mass [53]. The introduction of this material led to lower values of the generated heat of hydration in the initial hardening period (up to 20 h) compared with the sample without the addition of TiO_2 [53]. It has been reported by Muhammad et al. that the doping of cement mortars with silicon(IV) oxide or titanium(IV) oxide nanoparticles does not lead to higher heats of hydration in the analyzed time (72 h), but it may affect the dynamics of hydration. The results were linked to the pozzolanic activity of SiO_2 and the division of TiO_2 particles as additional nucleation sites for hydration products [54].

3.3. Characteristics of cement composites

3.3.1. Evaluation of mechanical properties

To assess the impact of the analyzed titanium(IV) oxide admixtures on the mechanical properties of cement composites, flexural and compressive strength tests were carried out after 3, 7 and 28 days of hardening. The average results of these parameters for all samples are summarized in Table 2. In the case of flexural strength, it is seen that the use of titanium(IV) oxides as admixtures does not significantly affect the average value of this parameter after 3 days of hydration; only in the case of CEM_P25 M and CEM_ANM was a noticeable increase in this parameter observed (from 5.2 MPa to 6.0 and 5.9 MPa, respectively). After 28 days of hydration, TiO_2 – in both original and modified form – has no significant effect on the average flexural strength. However, in the case of CEM_AN and CEM_ANM samples, there was an improvement in this parameter by 19% relative to CEM.

A much greater impact of titanium(IV) oxides is observed in the case of the compressive strength of cement composites. After 3 days of hydration, the reference mortar exhibited an average compressive strength of 28.7 MPa, while for samples doped with TiO_2 , the values of this parameter ranged from 31.8 MPa for CEM_TT to 35.2 MPa for CEM_ANM. After 28 days of hardening, the titanium(IV) oxides again had a positive effect on the average compressive strength, with the best results obtained for samples containing the anatase form of TiO_2 . The best mechanical properties were exhibited by the cement composites CEM_TS and CEM_TSM, whose average compressive strengths were higher than that of CEM by 16.7% and 16.5%, respectively. However, no significant differences were observed in terms of average flexural and compressive strength between composites containing unmodified or carbon-modified TiO_2 .

As the mechanical properties of composites are among the most important parameters of these materials, determining their areas of application, strength tests are often a fundamental step in analyzing the effect of the amount and type of nanometric particles on the properties of the cement mortar. A study by Feng et al. analyzed the effect of four different amounts of TiO_2 (0.1%, 0.5%, 1.0% and 1.5% of admixture by weight of cement) on the flexural strength of composites after 28 days of curing [55]. It was found that the introduction of 0.1%–1.5% by weight of TiO_2 into the cement matrix leads to a material with improved flexural strength, with the most favorable results obtained when 1.0% by weight of titanium(IV) oxide was used. In the case of that sample, the value of the parameter improved from 11.53 MPa for the reference sample to 12.48 MPa. The improvement in flexural strength was attributed to the TiO_2

nanoparticles acting as nucleation sites for needle-shaped hydration products that can fill micropores and act as a microcrack bridging agent. In addition, TiO_2 causes high-density C–S–H phases to form faster than low-density C–S–H phases. A suitable amount of TiO_2 nanoparticles can also lead to a more even distribution of hydration phases. However, the use of too large an amount of TiO_2 nanoparticles favors their agglomeration, which can lead to deterioration of the flexural strength [55]. Interestingly, in work by Ng et al., amounts of 1%, 3% and 5% of TiO_2 by weight of cement were added, and no deterioration in the flexural strength was observed between the samples containing 1% and 3% TiO_2 . However, the use of 5% by weight of titanium(IV) oxide caused the positive effect of the admixture on the flexural strength to disappear [56].

Improvement of the compressive strength after the introduction of an appropriate amount of titanium(IV) oxide to the cement matrix has been repeatedly documented in the literature. For example, Zhang et al. reported that after the addition of 5% by weight of TiO_2 with a particle size of 25 nm, the compressive strength after 28 days of curing improved by 20% compared with the control sample [57]. It was also observed that the effect of nano- TiO_2 on the compressive strength after 3 and 7 days of hydration was small, and only after a longer time did the beneficial effect of the addition of TiO_2 nanoparticles on this parameter become visible [57]. However, such a large content of admixture is not always the optimal amount. For example, in a study by Jiang et al., the addition of 0.5% by weight of TiO_2 proved the most favorable, producing an improvement in compressive strength by 20.8%, compared with only 10.9% when 1% by weight of TiO_2 was added [58]. The improvement in compressive strength with the use of titanium(IV) oxide as an admixture is achieved not because of the ability of TiO_2 to react with cement and water, since it is an inert compound, but because the nanoparticles of this material can accelerate early hydration and thus increase the degree of hydration of Portland cement [58,59].

3.3.2. Microstructure evaluation

Images of the reference cement mortar surface obtained by scanning electron microscopy are shown in Fig. 7, and microphotographs of the TiO_2 -doped composites are shown in Fig. 8.

SEM micrographs of the CEM sample without the addition of TiO_2 show mainly the gel phase of hydrated calcium silicate, the so-called C–S–H phase, which is the main hydration product of Portland cement. A phase of calcium hydroxide (C–H) can also be observed. There are also no obvious cracks, and there are only occasional pores and non-hydrated cement particles. As a result of the introduction of titanium(IV) oxides into the cement composites, a denser C–S–H phase can be observed, which is probably related to the fact that the TiO_2 particles act as additional hydration centers for Portland cement. As in the reference sample, there are no visible cracks and few pores, and the microstructure is homogeneous. Based on the above observations, it can be concluded that the method of dispersion of TiO_2 particles before their use as admixtures enabled the breakdown of titanium(IV) oxide agglomerates and their proper dispersion in the cement matrix.

Because the microstructure of cement composites affects many other parameters of these materials, including mechanical properties, the evaluation of the microstructure is one of the basic analyses carried out in many studies of this type. Many different factors can affect the microstructure, including the addition of nanoparticles of various compounds. Liu et al. evaluated the influence of nano- Al_2O_3 , nano- SiO_2 , nano- TiO_2 and nano- ZnO on the mechanical parameters and microstructure of cement composites. They obtained SEM images showing that the introduction into the cement mortar of 4% of TiO_2 by weight of cement leads to a more compact and homogeneous structure, due to the filler effect exhibited by the nanoparticles [50]. It was also observed by Nazari and Riahi that the use of TiO_2 as an admixture (3% by weight of cement) leads to a cement composite with a more compact structure, which indicates the rapid formation of C–S–H gel in the presence of TiO_2 [60]. A TiO_2 admixture in a cement composite, apart from contributing to a more even distribution of hydration products, can also cause a significant reduction in the number and size of microcracks and micropores present in the structure [55].

3.3.3. Pore size distribution

The pore size distribution curves of and CEM_P25, CEM_P25 M, CEM_AN and CEM_ANM composites are presented in Fig. 9a. The CEM composite had the highest porosity (14.8%) with a dominant group of super-nanopores (10–100 nm) and inter-micropores (1–10 μm). The composites with carbon-modified TiO_2 admixtures were of slightly lower porosity than the reference material (CEM_P25 M: 12.6%; CEM_ANM: 11.9%) and exhibited a minor shift of the main super-nanopore peak to lower pore size values. The CEM_P25 composite had the lowest porosity (9.8%), and in the case of CEM_P25 M, the amount of the smallest pores (<10 nm) was significantly lower than in the other mixtures, while the amount of pores of size around 4 μm was significantly higher.

The pore size distributions in the second group of composites (CEM, CEM_TS, CEM_TSM, CEM_TT and CEM_TTM) are summarized in Fig. 9b. Similarly as in the first group of materials, the dominant groups in these composites were super-nanopores and inter-

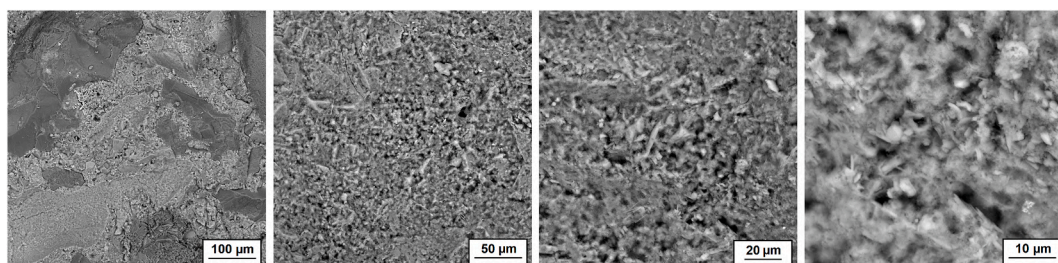


Fig. 7. SEM images of pure cement composites (at different magnifications).

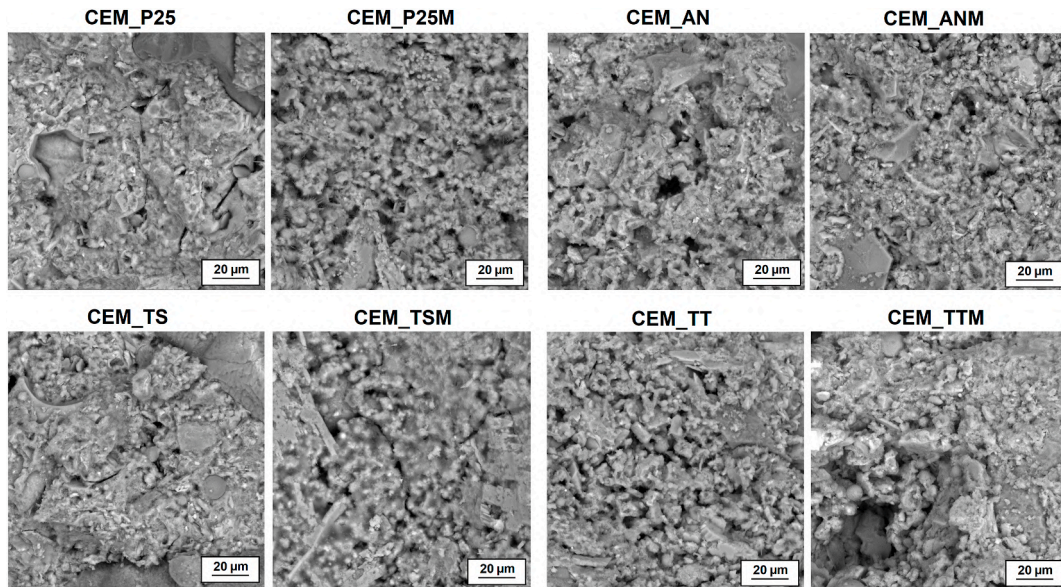


Fig. 8. SEM images of cement composites doped with various types of unmodified and carbon-modified titanium(IV) oxides.

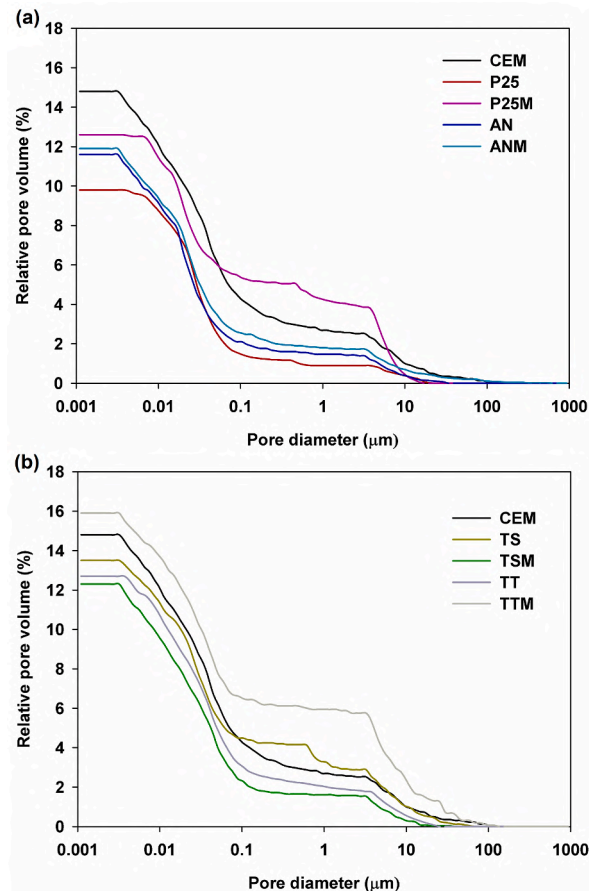


Fig. 9. Pore size distribution curves obtained for pure cement mortar (CEM) and cement composites containing titanium(IV) oxide particles: CEM_P25, CEM_P25 M, CEM_AN and CEM_ANM (a); CEM_TS, CEM_TSM, CEM_TT and CEM_TTM (b).

Table 3

Relative volume, total relative volume and porosity of the reference cement mortar and samples containing the analyzed titanium dioxides.

Sample	Relative volume (cm ³ /g)										Total relative volume (cm ³ /g)	Total open porosity ψ (%)
	0.001–0.01 (μm)	Percentage of total voids volume (%)	0.01–0.1 (μm)	Percentage of total voids volume (%)	0.1–1 (μm)	Percentage of total voids volume (%)	1–10 (μm)	Percentage of total voids volume (%)	10–100 (μm)	Percentage of total voids volume (%)		
CEM	11.22730	65.97	5.62720	33.07	0.15500	0.91	0.00800	0.05	0.00080	0.00	17.0183	14.8
CEM_P25	3.17900	37.78	5.19100	61.69	0.04300	0.51	0.00200	0.02	0.00000	0.00	8.4150	9.8
CEM_P25	3.45100	39.25	5.26500	59.89	0.05800	0.66	0.01700	0.19	0.00100	0.01	8.7920	12.6
M												
CEM_AN	7.85476	61.71	4.80883	37.78	0.05728	0.45	0.00636	0.05	0.00127	0.01	12.7285	11.6
CEM_ANM	10.29920	64.85	5.50780	34.68	0.06610	0.42	0.00760	0.04	0.00090	0.01	15.8816	11.9
CEM_TS	7.84270	60.39	5.07500	39.08	0.05540	0.43	0.01250	0.09	0.00100	0.01	12.9866	13.5
CEM_TSM	6.21490	56.46	4.68250	42.54	0.09650	0.88	0.01380	0.12	0.00040	0.00	13.4730	14.3
CEM_TT	6.59800	56.11	5.06700	43.09	0.08700	0.74	0.00700	0.05	0.00100	0.01	11.7600	12.7
CEM_TTM	9.20170	63.24	5.28400	36.31	0.04760	0.33	0.01610	0.11	0.00190	0.01	14.5513	15.9

micropores. The highest porosity (15.9%) was observed for the CEM_TTM composite, with increased amounts of inter- and supermicropores. The detailed data obtained from this analysis are summarized in Table 3.

The porosity of a composite is greatly affected not only by the type of titanium(IV) oxide used, but also by its amount. In work by Ma et al. it was observed that the use of up to 3% by weight of TiO_2 leads to a decrease in the porosity of the composite, while the introduction of larger amounts (4% and 5% by weight) reverses the trend, and the porosity then begins to increase with increasing TiO_2 content [61]. Nevertheless, with increasing porosity, the number of harmful pores, i.e. those with diameter above 50 nm, also increases. The introduction of an appropriate amount of 3% by weight of TiO_2 into the cement matrix causes the pores of such a composite to be significantly fragmented and the number of harmless pores, i.e. those with diameter below 10 nm, to increase. The lower porosity resulting from the use of TiO_2 as an admixture was attributed to the high surface activity of TiO_2 nanoparticles as crystallization nuclei, leading to an increase in the rate of hydration, as a result of which hydration products accumulate quickly, filling free spaces and reducing the porosity of the material [61]. In a study by Wang et al., a decrease in the total pore volume was again observed in samples containing titanium(IV) oxide. In addition, as in the previous work, an increase in the volume of harmless pores (<20 nm) and low-harm pores (20–50 nm) was reported, as well as a decrease in the volume of harmful pores (>50 nm) [62].

Non-invasive computed tomography was additionally used in this study to test the porosity of the obtained cement composites containing unmodified and carbon-modified titanium(IV) oxides. This method analyzes pores of size >20 μm , hence there is only a slight overlap with the range analyzed by mercury porosimetry, which includes pores of size <100 μm . The CT data are presented in Fig. 10 and in Table 4.

The data show that the analyzed cement composites with and without the addition of titanium(IV) oxide mostly have pores with diameter below 2.0 mm. An exception is the CEM_ANM sample, in which only 36.65% of the pores in the structure were smaller than 2.0 mm. Larger amounts of the smallest pores, those smaller than 0.5 mm, are found in the composites containing anatase forms of TiO_2 . For CEM_TS and CEM_AN, slightly over half of all pores present in the structure (50.67% and 51.58%, respectively) are in this size range.

The use of unmodified titanium(IV) oxides as admixtures for cement composites causes a slight decrease in the share of void volume

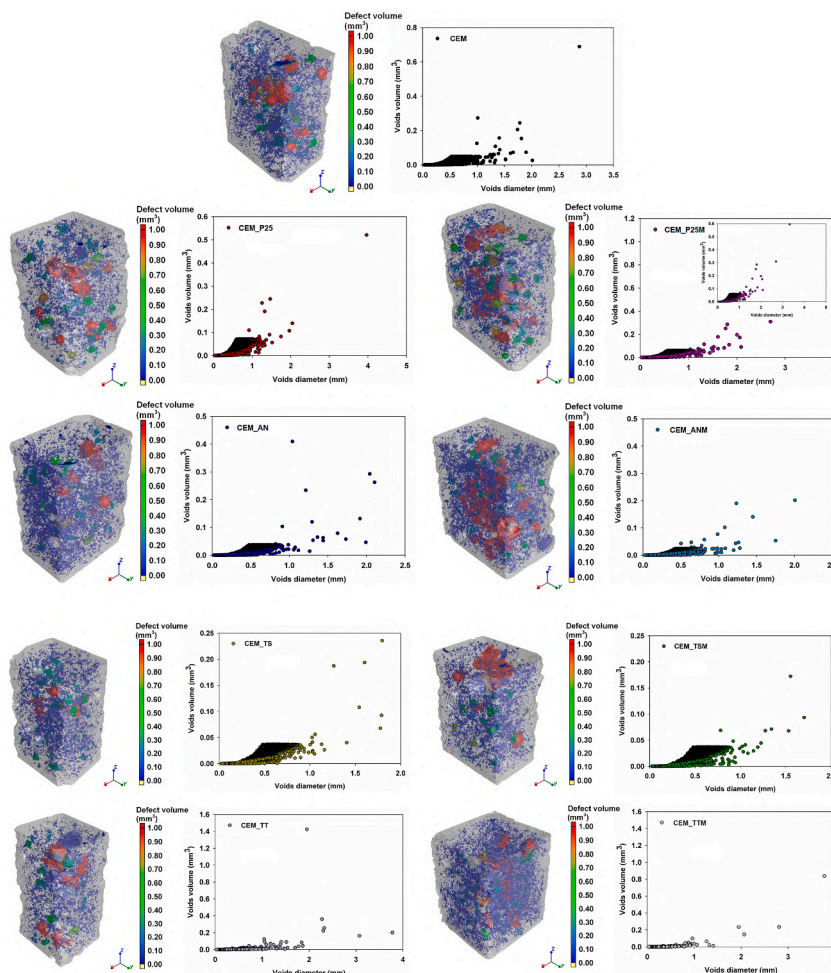


Fig. 10. Images of samples showing the pore size distributions obtained by non-invasive computed tomography (in terms of pore diameter).

Table 4

Percentage and volumetric content of pores of specific sizes in the reference cement mortar (CEM) and cement composites with the addition of unmodified or carbon-modified titanium(IV) oxides.

Sample	Voids volume (mm ³)								Total voids volume (mm ³)	Void volume to material volume (%)
	<0.5 mm	Percentage of total voids volume (%)	<1.0 mm	Percentage of total voids volume (%)	<1.5 mm	Percentage of total voids volume (%)	<2.0 mm	Percentage of total voids volume (%)		
CEM	1.82	33.58	2.69	49.71	3.81	70.50	4.69	86.77	5.41	1.73
CEM_P25	1.35	28.80	2.49	53.22	3.77	80.63	4.02	85.85	4.68	1.52
CEM_P25 M	1.55	23.25	2.41	36.28	3.16	47.54	4.29	64.52	6.65	1.84
CEM_AN	2.81	51.58	3.47	63.85	4.57	84.08	4.89	89.86	5.44	1.71
CEM_ANM	3.19	24.46	4.09	31.37	4.72	36.24	4.78	36.65	9.03	2.20
CEM_TS	1.92	50.67	2.54	67.13	3.08	81.42	3.78	100.00	3.78	1.39
CEM_TSM	1.71	35.83	2.25	47.00	2.63	55.00	3.76	78.68	4.78	1.62
CEM_TT	1.21	35.34	1.81	53.03	1.97	57.64	2.20	64.47	3.42	1.59
CEM_TTM	4.12	45.94	5.18	57.84	6.04	67.39	7.76	86.60	8.96	1.96

in the total volume of the material. For the materials CEM_P25, CEM_AN, CEM_TS and CEM_TT, pores account for respectively 1.52%, 1.71%, 1.39% and 1.59% of the volume, compared with 1.73% for the reference sample. Carbon modification of the titanium(IV) oxides introduced into the cement mortars leads to an increase in the percentage of void volume. For the samples CEM_P25 M,

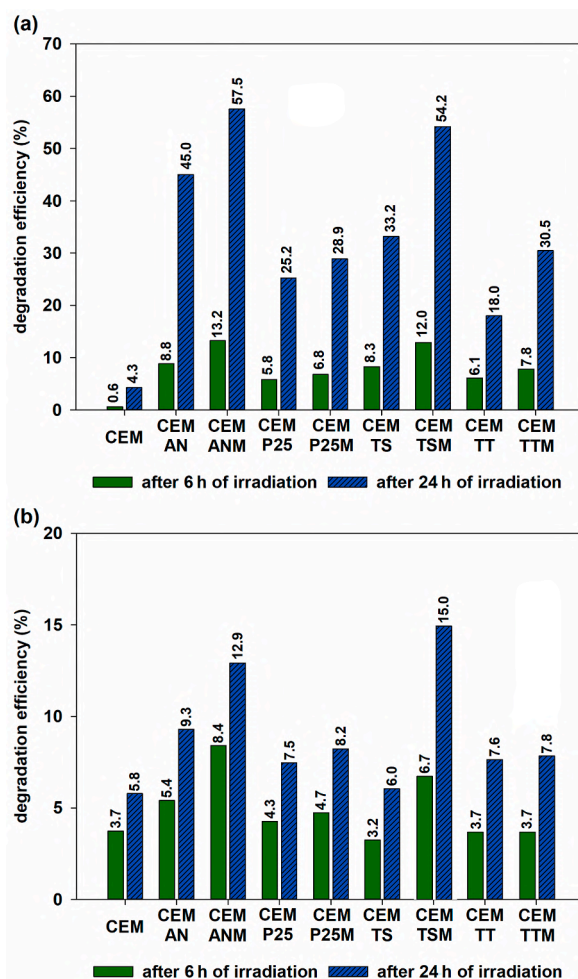


Fig. 11. Curves of degradation efficiency of model organic pollutant obtained for pure cement composite and composites containing the analyzed titanium(IV) oxide admixtures after 6 and 24 h of irradiation using as light source: an LED lamp emitting ultraviolet radiation at a wavelength of 395 nm (a) and an LED lamp illuminating the cement sample with visible light at a color temperature of 4500 K (b). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

CEM_ANM, CEM_TSM and CEM_TTM, the values obtained were 2.34%, 3.20%, 1.62% and 1.96%, respectively.

The literature contains only a limited number of works in which non-invasive computed tomography was used to evaluate the porous structure of composites. Nevertheless, in the studies in which this technique was used to characterize mortars with added TiO_2 , the results are consistent with those of our present work. Shafaei et al. determined from analysis of results obtained by computed tomography that the addition of TiO_2 in an optimal amount of 2.5% by weight of cement causes refinement of the pore structure of the obtained composite [63]. Exceeding the optimal amount of TiO_2 increases the tendency of particles of that material to agglomerate, which leads to internal damage in the mortar, and ultimately affects the porosity of the composite. In addition, too great a quantity of

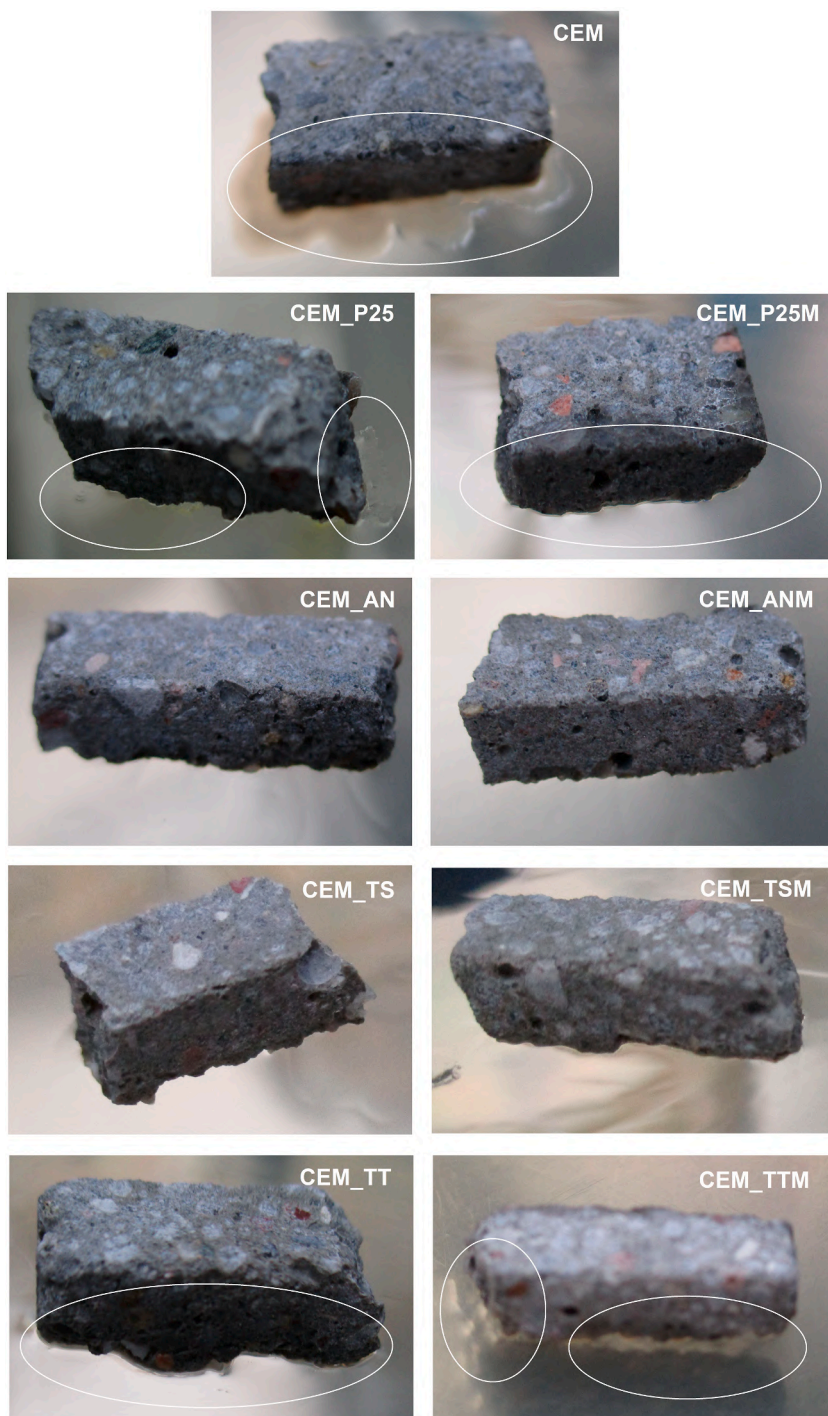


Fig. 12. Digital images showing microbial growth (or lack thereof) in Petri dishes (growth method).

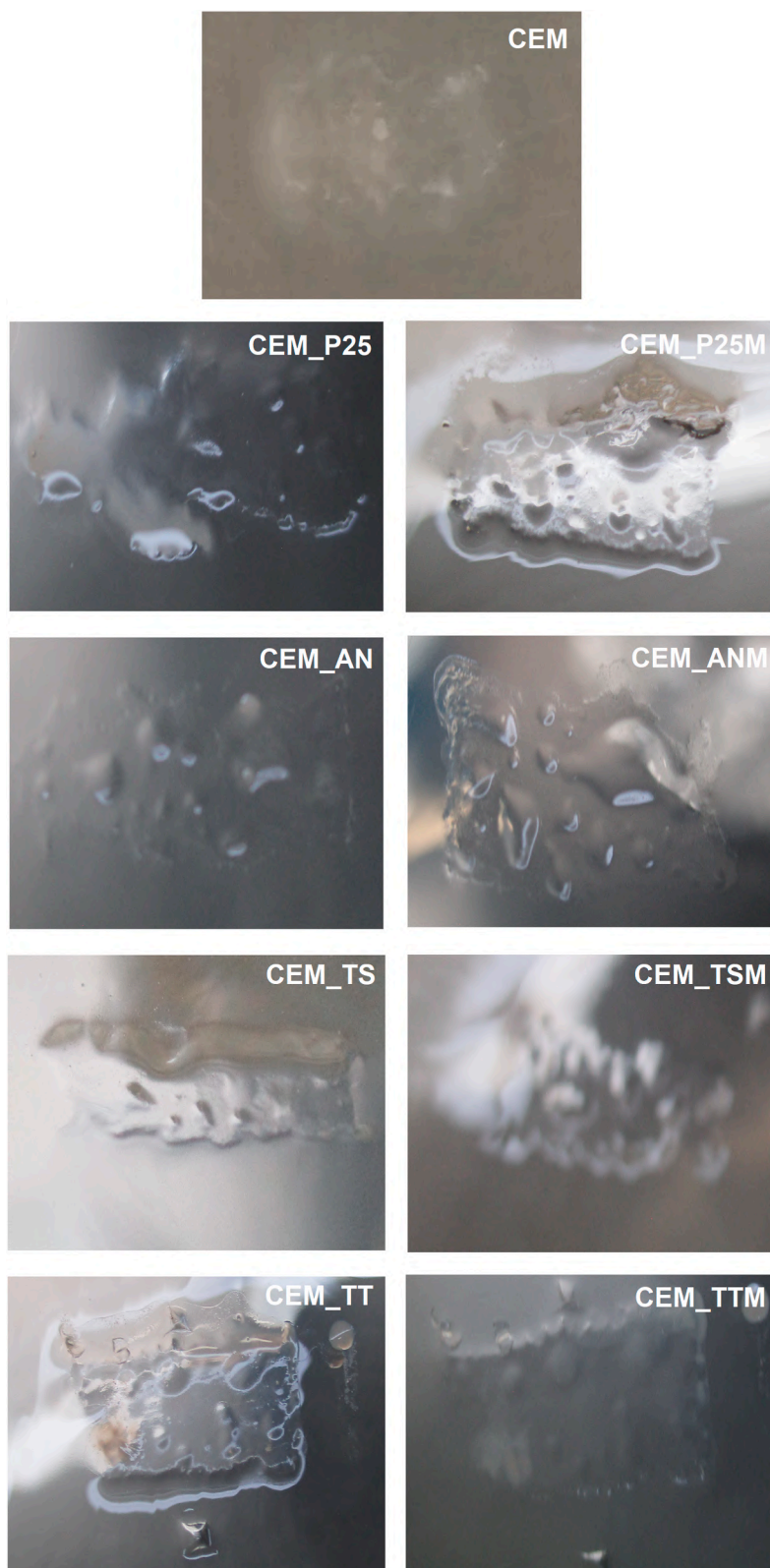


Fig. 13. Digital images showing microbial growth (or lack thereof) in Petri dishes (contact method).

titanium(IV) oxide leads to problems with its even distribution in the cement matrix, again promoting the formation of internal defects [63]. Other nanosized oxides used as admixtures in cement composites, such as SiO_2 and Al_2O_3 , have a similar effect on pore structure as TiO_2 . The nanoparticles of these materials contribute to a significant reduction in the size of the pores (pore refinement) compared with the control sample, which results in the presence of more harmless pores in the mortar structure [64].

3.3.4. Evaluation of photocatalytic properties

The results obtained for the photocatalytic activity of cement composites containing TiO_2 samples are shown in Fig. 11. The decrease in phenol concentration under UV irradiation was significantly greater for the samples with titania than for the pure cement sample – see Fig. 11a. Photodegradation efficiencies after 24 h of irradiation were several times higher than those recorded after 6 h. It can be concluded that the observed decrease in phenol concentration is driven by a pure photocatalytic mechanism resulting from the simultaneous presence of titania and light exposure. In the case of the UV-induced reaction, for all carbon-modified samples an improvement in photocatalytic activity was observed, similarly as with the photodegradation efficiency of the powders, discussed above. The greatest increase in efficiency was obtained for samples CEM_TSM and CEM_TTM (54.2% and 30.5%, respectively), which may be related to the significant increase in BET surface area in comparison to the corresponding unmodified titania. The activity of the CEM_P25 M sample was improved slightly, in contrast to the powder system, where the efficiency deteriorated. The photocatalytic activities of the analyzed cement composites under Vis irradiation were significantly lower than in the UV-driven system (see Fig. 11b). This difference is also much greater than in the case of the corresponding titania powders. The Vis-induced photodegradation efficiency for the most active sample (CEM_TSM) was 15.0% (vs. 54.2% in the UV-driven system). The dispersion of titania powder in the cement matrix seems to be a limiting factor for its activity under this type of light [65]. Satisfactory visible light-driven properties were also recorded for the CEM_ANM sample (12.9% degradation efficiency). Both of the most active samples contain only the anatase phase of titania. The single-crystalline anatase TiO_2 configuration may be favorable to the photocatalytic activity of modified titania samples used in cement composites [25]. In the case of CEM_P25 M and CEM_TTM samples the photodegradation efficiencies were almost the same as for the corresponding samples containing unmodified TiO_2 .

3.3.5. Evaluation of microbial purity

In general, the use of AN, ANM, TS and TSM oxide admixtures improved the microbiological purity of the samples. The greatest microbial growth was observed in pure cement composite. These results were confirmed by all three methods used (see Figs. 12 and 13 and Tables 5 and 6).

The samples admixed with AN displayed the highest purity among the analyzed materials. Carbon modification (CEM_ANM) had no significant effect on the number of microbial colonies, as shown by the results obtained by all methods used. Similar trends were observed for the CEM_TS and CEM_TSM samples, but these composites have a higher tendency to be colonized by microorganisms. The most numerous colonies of microorganisms were recorded for the cement composites admixed with TT and TTM, but it should be noted that they were less numerous than in a sample of pure cement composite.

These results confirm literature reports that suggest that the addition of TiO_2 to construction materials can be useful in the additional functionalization of these materials for improvement of their antimicrobial properties. This behavior is extremely important, as the growth of biofilm (consisting of microorganisms including microalgae, fungi, lichens, bacteria and mosses) may be responsible for a decrease in the durability of cement-based structures (microbial corrosion), and can also lead to deterioration in the aesthetic appearance of buildings [66,67]. The properties of anatase can be particularly useful for preparing the surfaces of buildings with special purposes and those exposed to microbiologically sensitive conditions, such as medical facilities and food processing plants.

3.4. Frost resistance of cement composites

An important parameter of cement composites is their durability, especially in an environment with significant temperature fluctuations. For this reason, a frost resistance test was carried out. The results obtained for pure and admixed cement composites are summarized in Table 7. A sample successfully passes the frost resistance test when it meets the following criteria: (i) no cracks are observed on the surface; (ii) the total weight loss over all freeze–thaw cycles does not exceed 5% of the weight of the sample

Table 5
Purity analysis of cement samples by plate growth and contact methods.

Sample	Microbial growth	
	Growth method	
	after 24 h	Contact method after 24 h
CEM	+++	+++
CEM_P25	+-	+
CEM_P25 M	+++	+++
CEM_AN	-	-
CEM_ANM	-	+
CEM_TS	-	+
CEM_TSM	-	+
CEM_TT	+++	+++
CEM_TTM	+++	+++

Table 6

Analysis of sample purity by measurement of turbidity change (OD 600).

CEM	CEM_AN	CEM_ANM	CEM_P25	CEM_P25 M	CEM_TS	CEM_TSM	CEM_TT	CEM_TTM
0.214 ± 0.002	0.010 ± 0.001	0.098 ± 0.003	0.392 ± 0.001	0.227 ± 0.002	0.135 ± 0.001	0.125 ± 0.001	0.139 ± 0.001	0.134 ± 0.002
Number of bacterial cells in liquid samples (cel/mL)								
$1.71 \cdot 10^8 \pm 1.05 \cdot 10^6$	$8.00 \cdot 10^6 \pm 2.45 \cdot 10^4$	$4.61 \cdot 10^7 \pm 1.20 \cdot 10^4$	$3.14 \cdot 10^8 \pm 1.38 \cdot 10^6$	$1.82 \cdot 10^8 \pm 1.26 \cdot 10^6$	$1.08 \cdot 10^8 \pm 2.02 \cdot 10^6$	$1.01 \cdot 10^8 \pm 1.12 \cdot 10^6$	$1.11 \cdot 10^8 \pm 1.05 \cdot 10^6$	$1.07 \cdot 10^8 \pm 1.01 \cdot 10^6$

Table 7

Results of freeze–thaw resistance testing of the obtained cement composites.

Sample	Cumulative weight change after test		Average compressive strength (MPa)		^a Ratio of strengths before and after test	^a Difference in strength (%)
	(%)	(g)	Reference sample	Tested sample		
CEM	0.74 ± 0.12	4.4 ± 0.7	58.4 ± 0.6	55.7 ± 1.2	0.9529	5
CEM_P25	0.57 ± 0.11	3.5 ± 0.7	64.6 ± 0.5	60.2 ± 1.1	0.9327	7
CEM_P25M	0.68 ± 0.13	4.0 ± 0.8	64.8 ± 0.5	61.0 ± 1.4	0.9425	6
CEM_AN	0.53 ± 0.10	3.1 ± 0.5	69.5 ± 0.7	67.5 ± 1.0	0.9712	3
CEM_ANM	0.61 ± 0.09	3.6 ± 0.5	69.8 ± 0.7	68.5 ± 1.3	0.9812	2
CEM_TS	0.69 ± 0.10	4.1 ± 0.6	72.8 ± 0.9	70.6 ± 1.5	0.9699	3
CEM_TSM	0.53 ± 0.09	3.1 ± 0.5	73.2 ± 0.6	71.8 ± 1.4	0.9806	2
CEM_TT	0.69 ± 0.09	4.1 ± 0.5	67.3 ± 0.4	64.8 ± 1.0	0.9637	4
CEM_TTM	0.70 ± 0.10	4.2 ± 0.6	68.1 ± 0.3	65.6 ± 0.9	0.9634	4

^a Data calculated and presented for average compressive strengths.

determined prior to testing; (iii) for samples subjected to freeze–thaw cycles, the compressive strength does not deteriorate by more than 20% compared with composites kept in ambient temperature conditions. All of the analyzed samples fulfilled the above criteria after 150 freeze–thaw cycles. It should be noted, however, that the introduction of titanium(IV) oxides into the cement matrix led to cement composites that underwent smaller weight losses during the test (ranging from 0.53 to 0.70%, compared with 0.74% for CEM).

The permissible 20% deterioration in compressive strength was not exceeded for any of the analyzed samples. For samples with TiO₂ admixtures, the changes in compressive strength ranged from 2 to 7%, with the best results obtained for samples containing only the anatase phase of titania. For the samples CEM_AN, CEM_ANM, CEM_TS and CEM_TSM, after 150 freeze–thaw cycles, the compressive strength decreased by 3%, 2%, 3% and 2%, respectively. Carbon modification of TiO₂ also led to composites that were more resistant to temperature changes.

There are few studies in the literature devoted to the resistance of cement composites doped with TiO₂ to freeze–thaw cycles. For this reason, it was decided to perform this analysis in this work, and the results obtained are consistent with the literature data. For example, Xu et al. reported that the introduction of 1% by weight of nanometric titanium(IV) oxide into the cement matrix leads to significantly lower mass losses after 15 cycles of freezing and thawing, compared with a reference sample. In addition, the addition of TiO₂ led to smaller decreases in compressive and flexural strength after the freeze–thaw cycles [68]. The improvement in frost resistance due to the use of titanium(IV) oxides as admixtures in cement composites is linked to the more compact microstructure of these materials, compared with samples without the addition of TiO₂. This leads to lower adsorption of water, which – due to its freezing and thawing – is responsible for the destruction of the mortar structure and deterioration of the functional properties of the materials [69].

4. Conclusions

Different titania powders were selected to undergo carbon modification and to provide samples for the analysis of structural properties and photocatalytic activity. Subsequently, corresponding unmodified and carbon-modified semiconductors were introduced into cementitious materials to evaluate their photocatalytic capacity and the influence of such admixtures on the mechanical and structural properties of cement composites. Based on the obtained results, it was concluded.

- Carbon modification of TiO₂ can affect the crystallite size and BET surface area of the powder. Therefore, contrary to previously published reports, UV-induced photocatalytic activity was significantly higher for carbon-modified samples than for unmodified materials (with the exception of P25). The large increase in BET surface area values following carbon modification may be the reason for such improvement.
- Visible light-induced photocatalytic properties also depend on BET surface area. Higher BET surface area may correlate with a higher density of hydroxyl groups on the titania surface, allowing the more efficient formation of a sensitizer layer responsible for Vis-induced photocatalytic activity.
- The results obtained for cement composites indicate that the photocatalytic function was dependent on the presence of titania admixtures. In the case of the UV-induced reaction, for all samples containing carbon-modified TiO₂ an improvement in photocatalytic activity was observed. The greatest increases in activity were obtained for the CEM_TSM and CEM_TTM samples.
- The results of Vis-induced photocatalytic experiments on cement composites reveal that, in general, carbon modification of the TiO₂ additive is a significant factor in obtaining a material that is photocatalytically active under visible light. The highest photocatalytic efficiency was obtained with CEM_TSM and CEM_ANM.
- The positive trend in photocatalytic activity for cement composites doped with anatase crystalline forms of titanium dioxide is accompanied by the very good microbial purity of these products. These systems appear to be among the best products out of those tested in this work. In addition, carbon modification of TiO₂ leads to more favorable results.
- The best mechanical properties were also obtained for samples containing anatase variants of TiO₂. The highest compressive strength after 28 days of curing was 66.3 MPa for CEM_TS, compared with only 56.8 MPa for CEM samples. The improvement in strength parameters is attributed to the influence of TiO₂ on the microstructure of the cement composites, as the use of titanium(IV)

oxides led to a more compact structure with more evenly distributed hydration products. This is because the TiO_2 in the cement matrix exhibits a filling effect, and also provides additional nucleation centers.

- The use of titanium(IV) oxides also resulted in a decrease in the porosity of cement mortars and a shift of the pore size distribution towards smaller values and may lead to materials more resistant to cyclic temperature changes.

In view of the above results carbon-modified titania appears to be a good candidate for an efficient admixture to cements favoring solar-induced photocatalytic processes in real conditions.

CRedit author statement

Patryk Jędrzejczak: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing-Original Draft, Visualization. Marcin Janczarek: Methodology, Formal analysis, Writing-Original Draft. Anna Parus: Methodology, Formal analysis, Visualization. Bartosz Gapiński: Methodology, Formal analysis, Visualization. Petr Hotěk: Methodology, Formal analysis. Lukáš Fiala: Methodology, Formal analysis, Writing-Original Draft. Teofil Jesionowski: Methodology, Formal analysis, Writing-review & editing. Agnieszka Ślosarczyk: Methodology, Formal analysis, Writing-Original Draft. Robert Černý: Formal analysis, Writing-review & editing, Funding acquisition. Łukasz Klapiszewski: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing-Original Draft, Writing-review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgment

This work was supported by the National Science Center Poland under research project no. 2019/35/B/ST8/02535 and the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague under project no. SGS22/137/OHK1/3T/11.

References

- [1] A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, D. Skowrońska, M. Janczarek, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, A comprehensive review of building materials modified with metal and metal oxide nanoparticles against microbial multiplication and growth, *Chem. Eng. J.* 466 (2023), 143276.
- [2] M. Janczarek, Ł. Klapiszewski, P. Jędrzejczak, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Progress of functionalized TiO_2 -based nanomaterials in the construction industry: a comprehensive review, *Chem. Eng. J.* 430 (2022), 132062.
- [3] D.E. Macphee, A. Folli, Photocatalytic concretes – the interface between photocatalysis and cement chemistry, *Cement Concr. Res.* 85 (2016) 48–54.
- [4] A. Folli, C. Pade, T.B. Hansen, T. De Marco, D.E. Macphee, TiO_2 photocatalysis in cementitious systems: insights into self-cleaning and depollution chemistry, *Cement Concr. Res.* 42 (2012) 539–548.
- [5] N. Marinoni, M. Pellizon Birelli, Ch Rostagno, A. Pavese, The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 4701–4712.
- [6] M. Pérez-Nicolás, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernandez, J.I. Alvarez, Atmospheric NO_x removal: study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO_2 as visible light-sensitive photocatalysts, *Construct. Build. Mater.* 149 (2017) 257–271.
- [7] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [8] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, K. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature* 338 (1997) 431–432.
- [9] P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions, *Mater. Res. Bull.* 160 (2023), 112139.
- [10] A.R. Jayapalan, B.Y. Lee, S.M. Fredrich, K.E. Kurtis, Influence of additions of anatase TiO_2 nanoparticles on early-age properties of cement-based materials, *Transport. Res. Rec.* 2141 (2010) 41–46.
- [11] D. Dudek, M. Janus, Photoactive cements: A Review, *Materials* 15 (2022) 5407.
- [12] E. Jimenez-Relinque, J.R. Rodriguez-Garcia, A. Castillo, M. Castellote, Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: type of binder, roughness and microstructure, *Cement Concr. Res.* 71 (2015) 124–131.
- [13] M.Z. Guo, C.S. Poon, Superior photocatalytic NO_x removal of cementitious materials prepared with white cement over ordinary Portland cement and the underlying mechanisms, *Cem. Concr. Compos.* 90 (2018) 42–49.
- [14] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349.
- [15] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [16] C. Lettmann, K. Hildebrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 32 (2001) 215–227.
- [17] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4908–4911.
- [18] M. Janus, M. Inagaki, B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, Carbon-modified TiO_2 photocatalyst by ethanol carbonisation, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 272–276.
- [19] P. Ząbek, J. Eberl, H. Kisch, On the origin of visible light activity in carbon-modified titania, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 264–269.
- [20] A. Wanag, E. Kusiak-Nejman, J. Kapica-Kozar, A.W. Morawski, Photocatalytic performance of thermally prepared TiO_2/C photocatalysts under artificial solar light, *Micro & Nano Lett.* 11 (2016) 202–206.
- [21] J.D. Cohen, G. Sierra-Gallego, J.I. Tobon, Evaluation of photocatalytic properties of portland cement blended with titanium oxynitride ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$) nanoparticles, *Coatings* 5 (2015) 465–476.

- [22] V.B. Koli, S. Mavengere, J.S. Kim, An efficient one-pot N doped TiO₂-SiO₂ synthesis and its application for photocatalytic concrete, *Appl. Surf. Sci.* 491 (2019) 60–66.
- [23] M. Luna, J.M. Gatica, H. Vidal, M.J. Mosquera, Use of Au/N-TiO₂/SiO₂ photocatalysts in building materials with NO depolluting activity, *J. Clean. Prod.* 243 (2020), 118633.
- [24] G. Husken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, *Build. Environ.* 44 (2009) 2463–2474.
- [25] M. Janus, K. Bubacz, J. Zatorska, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, J. Przepiórski, A.W. Morawski, Induced self-cleaning properties towards Reactive Red 198 of the cement materials loaded with co-modified TiO₂/N,C photocatalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.* 113 (2014) 615–628.
- [26] M. Janus, K. Bubacz, J. Zatorska, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, A.W. Morawski, Preliminary studies of photocatalytic activity of gypsum plasters containing TiO₂ co-modified with nitrogen and carbon, *Pol. J. Chem. Technol.* 17 (2015) 96–102.
- [27] F. Gauvin, V. Caprai, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Effect of the morphology and pore structure of porous building materials on photocatalytic oxidation of air pollutants, *Appl. Catal. B Environ.* 227 (2018) 123–131.
- [28] J.X. Liu, H. Suh, H. Jee, J.H. Xu, E.Z. Nezhad, C.S. Choi, S. Bae, Synergistic effect of carbon nanotube/TiO₂ nanotube multi-scale reinforcement on the mechanical properties and hydration process of Portland cement paste, *Construct. Build. Mater.* 293 (2021), 123447.
- [29] P. Ząbek, H. Kisch, Polyol-derived carbon-modified titania for visible light photocatalysis, *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 2715–2726.
- [30] I. Kłapiszewska, Ł. Ławniczak, S. Balicki, B. Gapiński, M. Wieczorowski, K.A. Wilk, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites, *J. Mater. Res. Technol.* 24 (2023) 2239–2264.
- [31] I. Kłapiszewska, Ł. Ławniczak, A. Parus, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Zinc oxide as a functional admixture to cement composites, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 58 (2022), 145565.
- [32] www.agilent/store/bicalculators, 2023/05/28.
- [33] S. Shrestha, B. Wang, P. Dutta, Nanoparticle processing: understanding and controlling aggregation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 279 (2020), 102162.
- [34] V. Aruoja, H.C. Dubourguier, K. Kasamets, A. Kahru, Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 1461–1468.
- [35] C.O. Dimkpa, J. Andrews, J. Fugice, U. Singh, P.S. Bindran, W.H. Elmer, J.L. Gardae-Torresdey, J.C. White, Facile coating of urea with low-dose ZnO nanoparticles promotes wheat performance and enhances Zn uptake under drought stress, *Front. Plant Sci.* 11 (2020) 168.
- [36] I. Kłapiszewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and ZnO-SiO₂/lignin hybrid admixtures, *Cem. Concr. Compos.* 124 (2021), 104250.
- [37] X. He, M. Wu, X. Ao, B. Lai, Y. Zhou, T. An S. Wang, Metal-organic frameworks derived C/TiO₂ for visible light photocatalysis: simple synthesis and contribution of carbon species, *J. Hazard Mater.* 403 (2021), 124048.
- [38] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M.Z.C. Hu, Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 373–379.
- [39] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysis: a review, *J. Clean. Prod.* 268 (2020), 121725.
- [40] Z. Tang, T. Cheng, Stability and aggregation of nanoscale titanium dioxide particle (nTiO₂): effect of cation valence, humic acid, and clay colloids, *Chemosphere* 192 (2018) 51–58.
- [41] S. Jafari, B. Tryba, E. Kusiak-Nejman, J. Kapica-Kozar, A.W. Morawski, M. Sillanpää, The role of adsorption in the photocatalytic decomposition of Orange II on carbon-modified TiO₂, *J. Mol. Liq.* 220 (2016) 504–512.
- [42] L. Shen, Z. Xing, J. Zou, Z. Li, X. Wu, Y. Zhang, Q. Zhu, S. Yang, W. Zhou, Black TiO₂ nanobelts/g-C₃N₄ nanosheets laminated heterojunctions with efficient visible-light-driven photocatalytic performance, *Sci. Rep.* 7 (2017), 41978.
- [43] H. Kaur, S. Kaur, J. Singh, M. Rawat, S. Kumar, Expanding horizon: green synthesis of TiO₂ nanoparticles using *Carica papaya* leaves for photocatalysis application, *Mater. Res. Express* 6 (2019), 095034.
- [44] B. Moeinifard, A.N. Chermahini, M.M. Momeni, Toward cleaner fuels: synergistic effects of carbon-doped and morphology of mesoporous TiO₂ on enhanced photocatalytic performance in desulfurization reaction, *J. Porous Mater.* 30 (2023) 43–54.
- [45] J. Payormhorm, R. Idem, Synthesis of C-doped TiO₂ by sol-microwave method for photocatalytic conversion of glycerol to value-added chemicals under visible light, *Appl. Catal., A* 590 (2020), 117362.
- [46] H. Kominami, S. Murakami, J. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probe reactions in aqueous systems, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10501–10507.
- [47] F. Amano, K. Nogami, M. Tanaka, B. Ohtani, Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure, *Langmuir* 26 (2010) 7174–7180.
- [48] M.J. Hernández-Rodríguez, R.S. Rodríguez, R. Darías, O.G. Díaz, J.M.P. Luzardo, J.M.D. Rodríguez, E.P. Melián, Effect of TiO₂ addition on mortars: characterization and photoactivity, *Appl. Sci.* 9 (2019) 2598.
- [49] C.N. Fernandes, R.L.S. Ferreira, R.D.S. Bernardo, F. Avelino, A.A. Bertini, Using TiO₂ nanoparticles as a SO₂ catalyst in cement mortars, *Construct. Build. Mater.* 257 (2020), 119542.
- [50] J. Liu, Q. Li, S. Xu, Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar, *Construct. Build. Mater.* 101 (2015) 892–901.
- [51] A. Joshaghani, M. Balapour, M. Mashhadian, T. Ozbakkaloglu, Effects of nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, and nano-Fe₂O₃ on rheology mechanical and durability properties of self-consolidating concrete (SCC): an experimental study, *Construct. Build. Mater.* 245 (2020), 118444.
- [52] B. Ma, H. Li, X. Li, J. Mei, Y. Lv, Influence of nano-TiO₂ on physical and hydration characteristics of fly ash-cement systems, *Construct. Build. Mater.* 122 (2016) 242–253.
- [53] M. Janus, S. Mađraszewski, K. Zając, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, D. Stephan, Photocatalytic activity and mechanical properties of cements modified with TiO₂/N, *Materials* 12 (2019) 3756.
- [54] F. Muhammad, P. Hou, Z. Wang, X. Zhou, X. Cheng, The counterbalance of the adverse side effects of releasing agent on the properties of cementitious materials with nano-particles, *Cem. Concr. Compos.* 125 (2022), 104300.
- [55] D. Feng, N. Xie, C. Gong, Z. Leng, X. Xiao, H. Li, X. Shi, Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: a microstructure perspective, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 11575–11582.
- [56] D.S. Ng, S.C. Paul, V. Anggraini, S.Y. Kong, T.S. Qureshi, C.R. Rodriguez, Q.F. Liu, B. Šavija, Influence of SiO₂, TiO₂ and Fe₂O₃ nanoparticles on the properties of fly ash blended cement mortars, *Construct. Build. Mater.* 258 (2020), 119627.
- [57] R. Zhang, X. Cheng, P. Hou, Z. Ye, Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: hydration and drying shrinkage, *Construct. Build. Mater.* 81 (2015) 35–41.
- [58] S. Jiang, D. Zhou, L. Zhang, J. Ouyang, X. Yu, X. Cui, B. Han, Comparison of compressive strength and electrical resistivity of cementitious composites with different nano- and micro-fillers, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 18 (2018) 60–68.
- [59] J. Chen, S.C. Kou, C.S. Poon, Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 642–649.
- [60] A. Nazari, S. Riahi, The effect of TiO₂ nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder, *Mater. Sci. Eng., A* 528 (2011) 2085–2092.
- [61] B. Ma, H. Li, J. Mei, X. Li, F. Chen, Effects of nano-TiO₂ on the toughness and durability of cement-based material, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015), 583106.
- [62] L. Wang, H. Zhang, Y. Gao, Effects of TiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of cement at low temperatures, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018 (2018), 8934689.
- [63] D. Shafaei, S. Yang, L. Berlouis, J. Minto, Multiscale pore structure analysis of nano titanium dioxide cement mortar composite, *Mater. Today Commun.* 22 (2020), 100779.
- [64] M. Murugan, M. Santhanam, S.S. Gupta, T. Pradeep, S.P. Shah, Influence of 2D rGO nanosheets on the properties of OPC paste, *Cem. Concr. Compos.* 70 (2016) 48–59.

- [65] A. Folli, I. Pochard, A. Nonat, U.H. Jakobsen, A.M. Shepherd, D.E. Macphee, Engineering photocatalytic cements: understanding TiO₂ surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3360–3369.
- [66] T. Martinez, A. Bertron, G. Escadeillas, E. Ringot, Algal growth inhibition on cement mortar: efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 89 (2014) 115–125.
- [67] A. Dubosc, G. Escadeillas, P.J. Blanc, Characterization of biological stains on external concrete walls and influence of concrete as underlying material, *Cement Concr. Res.* 31 (2001) 1613–1617.
- [68] S. Xu, N. Xie, X. Cheng, S. Huang, L. Feng, P. Hou, Y. Zhu, Environmental resistance of cement concrete modified with low dosage nano particles, *Construct. Build. Mater.* 164 (2018) 535–553.
- [69] M.S. Döndüren, M.G. Al-Hagri, A review of the effect and optimization of use of nano-TiO₂ in cementitious composites, *Res. Eng. Struct. Mater* 8 (2022) 283–305.

Artykuł

A3

P. Jędrzejczak, M.N. Collins, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski

The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction - A comprehensive review

International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 624-650

IF = 7,7; MNiSW = 100

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125>

Artykuł

A4

P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski,
R. Černý, Ł. Klapiszewski

*Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid
admixtures in sustainable cement composites*

Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843

IF = 10,8; MNI_{SW} = 200

<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>

Artykuł

A5

P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Kłapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski

The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites

International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721

IF = 7,7; MNI_{SW} = 100

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

Artykuł

A6

P. Jędrzejczak, B. Podkościelna, M. Janczarek, A. Kosmalska-Olańska, M.N. Collins,
A. Masek, Ł. Klapiszewski

*Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based
on epoxy resin*

International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876

IF = 7,7; MNiSW = 100

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>

Artykuł

A7

P. Jędrzejczak, M. Cegłowski, K. Bula, Ł. Kłapiszewski

The influence of TiO₂-lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties

Polymers 16 (2024) 474

IF = 4,7; MNiSW = 100

<https://doi.org/10.3390/polym16040474>

Artykuł udostępniono bez zmian na podstawie licencji *Creative Commons* (CC BY 4.0)

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Article

The Influence of TiO₂–Lignin Hybrid Fillers in Low-Density Polyethylene Composites on Photocatalytic Performance and UV-Barrier Properties

Patryk Jędrzejczak ^{1,2} , Michał Cegłowski ³ , Karol Bula ⁴  and Łukasz Kłapiszewski ^{1,*} 

¹ Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, PL-60965 Poznan, Poland; patryk.jedrzejczak@doctorate.put.poznan.pl

² Faculty of Civil and Transport Engineering, Institute of Building Engineering, Poznan University of Technology, PL-60965 Poznan, Poland

³ Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, PL-61614 Poznan, Poland; michal.ceglowski@amu.edu.pl

⁴ Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Material Technology, Poznan University of Technology, PL-60965 Poznan, Poland; karol.bula@put.poznan.pl

* Correspondence: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl

Abstract: The main objective of this study was to discover new packaging materials that could integrate one of the most expected properties, such as UV protection, with a self-cleaning ability defined as photocatalytic performance. Accordingly, new hybrid additives were used to transform LDPE films into materials with complex performance properties. In this study, titanium dioxide–lignin (TL) hybrid systems with a weight ratio of inorganic to organic precursors of 5-1, 1-1, and 1-5 were prepared using a mechanical method. The obtained materials and pristine components were characterized using measurement techniques and research methods, such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal stability analysis (TGA/DTG), measurement of the electrokinetic potential as a function of pH, scanning electron microscopy (SEM), and particle size distribution measurement. It was found that hydrogen bonds were formed between the organic and inorganic components, based on which the obtained systems were classified as class I hybrid materials. In the next step, inorganic–organic hybrid systems and pristine components were used as fillers for a low-density polyethylene (LDPE) composite, 5 and 10% by weight, in order to determine their impact on parameters such as tensile elongation at break. Polymer composites containing titanium dioxide in their matrix were then subjected to a test of photocatalytic properties, based on which it was found that all materials with TiO₂ in their structure exhibit photocatalytic properties, whereby the best results were obtained for samples containing the TiO₂–lignin hybrid system (1-1). The mechanical tests showed that the thin sheet films had a strong anisotropy due to chill-roll extrusion, ranging from 1.98 to 3.32. UV–Vis spectroscopy revealed four times higher light absorption for composites in which lignin was present than for pure LDPE, in the 250–450 nm range. On the other hand, the temperature at 5% and 30% weight loss revealed by TGA testing increased the highest performance for LDPE/TiO₂ materials (by 20.4 °C and 8.7 °C, respectively).

Keywords: kraft lignin; titanium dioxide; hybrid material; polyethylene; polymer composites



Citation: Jędrzejczak, P.; Cegłowski, M.; Bula, K.; Kłapiszewski, Ł. The Influence of TiO₂–Lignin Hybrid Fillers in Low-Density Polyethylene Composites on Photocatalytic Performance and UV-Barrier Properties. *Polymers* **2024**, *16*, 474. <https://doi.org/10.3390/polym16040474>

Academic Editor: Shiyong Liu

Received: 27 December 2023

Revised: 24 January 2024

Accepted: 6 February 2024

Published: 8 February 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In recent years, significant effort has been made to use lignocellulosic biomass as a raw material to produce energy, chemicals, and materials in a sustainable and environmentally friendly way [1,2]. The use of lignocellulosic biomass in the plastics industry has particularly high potential. By 2050, global plastic production is estimated to increase to 1.1 billion tons [3], with approximately 40% of plastics used for storing and packaging finished products. This is due to a number of properties that plastics have, e.g., low cost

and resistance to chemical agents [4,5]. The most popular are polyolefins, including low-density polyethylene (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE), as well as isotactic polypropylene (PP) [5].

Nowadays, materials with improved properties are becoming increasingly common. To obtain them, nanoparticles of various substances are introduced into the polymer matrix, and the resulting polymer composites may have, among other features, better mechanical properties, lower gas permeability, and increased microbiological resistance [5]. In some cases, introducing fillers into the polymer matrix also has economic reasons [6]. A variety of products are used to produce polymer composites, including biopolymers, such as lignin [1,7–12] and cellulose [13–19]; inorganic substances, e.g., titanium dioxide [20–23]; and hybrid materials, e.g., MgO/lignin [24] or TiO₂/lignin [25].

Among organic fillers for polymer composites, lignin and its derivatives have recently attracted great interest. This is due, among other things, to the fact that it appears in huge quantities in the biosphere; estimated at approximately 350 billion tons [1]. Moreover, the advantage of using the mentioned biopolymer is the fact that lignin is an inexpensive, natural, and biodegradable material, which is a waste product in the paper industry and in biorefineries [7]. However, polyolefins and lignin in their original natural form, due to the highly hydrophilic nature of the biopolymer, are immiscible; therefore, additional modifications are required to change the properties of lignin and improve the dispersion of its particles in the polymer matrix [7,24].

In the 21st century, thanks to the intensive development of nanotechnology, new perspectives have appeared in the development of materials based on polymeric materials. Various nanometric, inorganic compounds, such as titanium dioxide [21,26,27] or zinc oxide [27], can be used as fillers for nanocomposites. For example, in the work of Youssef et al., nanometric particles of titanium dioxide were used as a filler for LDPE, which resulted in an increase in the crystallinity of the polymer matrix, improvement in mechanical properties and thermal stability, as well as obtaining antimicrobial activities [21]. Also, in Kavuncuoglu's work, TiO₂ was used as a filler for LDPE due to its low toxicity, low cost, and photocatalytic and antimicrobial properties. As part of the conducted research, the use of nanometric particles of titanium dioxide was found to contribute to obtaining lower values of elongation at break compared to the reference sample, which is related to the fact that nanometric oxides create weak points during tensile tests and limit the mobility of polymer chains. This work also noted that when increasing the amount of nanometric oxide introduced into the polymer matrix, the tendency to form agglomerates increases, which may contribute to the deterioration of the mechanical parameters of the nanocomposite [27].

An innovative approach is using hybrid systems as fillers for polymer composites. Creating a hybrid system that includes an organic and inorganic component allows one to obtain a material with improved properties in relation to the components used [25]. Organic–inorganic hybrid systems can be divided into two classes, depending on the strength of the bonds between the components. In the case of weak interactions, i.e., van der Waals forces, hydrogen bonds, and electrostatic interactions, the material is classified as class I hybrid material. In turn, the presence of strong covalent bonds between the organic and inorganic components indicates that a class II hybrid material has been obtained [28]. Using organic–inorganic hybrid materials as fillers for polymer composites enables the creation of products with better parameters. For example, in the work of Zielińska et al., a polypropylene nanocomposite containing a TiO₂/nanocellulose hybrid system in its matrix was obtained. The obtained product was characterized by very high tensile strength and higher Young's modulus values and showed high nucleation activity and thermal resistance [29].

Recently, the authors made several attempts to test hybrid fillers (inorganic particles combined with kraft lignin) as modifiers of the properties of packaging polymers. Significant improvements in barrier properties, i.e., oxygen permeability and water vapor permeability, were achieved, with percentage decreases of 18 and 56, respectively, espe-

cially for composites where a MgO/lignin hybrid system (1:5 wt./wt.) was incorporated into LDPE [24]. In subsequent tests, the seal strength/durability was tested to estimate the performance of the sealing joint [30]. For example, the study revealed that the seal open force of LDPE reinforced with MgO/lignin (1:5 wt./wt.) increased by more than 30% compared to LDPE [31]. The positive role of the combined hybrid filler has been proven in a practical evaluation regarding the thermoformability of composite materials, which was assessed by comparing wall thickness distributions of thermoformed shapes. Again, the best material performance was obtained for composites with a hybrid filler and, importantly, with the highest lignin loading in the two-phase filler [32]. The above examples have proven that lignin, in combination with selected metal oxides, plays a very positive role in determining the properties of packaging materials, which can be used in a wide range of packaging applications.

The main purpose of this attempt is that, for the first time, we plan to test the activity of titanium dioxide particles combined with lignin and embedded in LDPE film for photocatalytic performance. This combination of inorganic/organic additives has never been tested before in such an application. Therefore, new recipes were determined for hybrid fillers in which the combination of TiO₂ and kraft lignin was properly designed and obtained using a mechanical method. In addition, such new systems will be tested for their potential photocatalytic properties, including instances of UV-barrier properties. Also of interest is the discovery of the effect of the hybrid filler system on the mechanical properties and anisotropy of films produced by the uniaxial drawing procedure.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Kraft lignin purchased from Merck KGaA, Darmstadt, Germany (average Mw: ~10,000 g/mol, CAS number: 8068-05-1) and titanium dioxide in the anatase crystallographic form (CAS number: 1317-70-0), supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim am Albuch, Germany), were used to produce polymer composites in this publication.

Low-density polyethylene (LDPE) Malen E grade, described as FG NX 23-D006, from Basell Orlen, Plock, Poland, was used as a polymer matrix. This grade revealed a mass melt flow rate (MFR) of 0.8 g/10 min at 190 °C, and it is appropriate for the manufacture of highly transparent very fine films. The films with a thickness of 40 microns have good mechanical properties and are distinguished by their high transparency and gloss.

As a compatibilizing agent, a polar component polyethylene-graft-maleic anhydride copolymer was used, supplied by Merck & Co., Inc. (Rahway, NJ, USA), with 0.5% maleic anhydride content.

2.2. Preparation of TiO₂-Lignin Hybrid Systems

In order to combine titanium dioxide and kraft lignin, mechanical grinding of pristine components with their simultaneous mixing was performed using (i) RM100 mortar grinder (Retsch GmbH, Haan, Germany) for 1 h and then (ii) Pulverisette 6 Classic Line ball mill (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany) for 1 h. The combined application enables the creation of a final material characterized by adequate homogeneity. After milling, the powder was sieved through a sieve with a diameter of 80 µm. TiO₂-lignin hybrid systems were prepared with the following weight ratio of inorganic to organic parts: 5-1, 1-1, and 1-5.

2.3. Characteristics of TiO₂-Lignin Hybrid Systems

Thermal stability analysis of the obtained products was performed using a Jupiter STA 449F3 analyzer (Netzsch GmbH, Selb, Germany). All samples were weighed at approximately 10 mg, placed in an Al₂O₃ crucible, and heated in a nitrogen atmosphere at a rate of 10 °C/min from 30 to 800 °C.

The morphology and microstructure of the obtained samples were analyzed using photomicrographs obtained with a Tescan VEGA3 scanning electron microscope (SEM) (Tescan

Orsay Holding a.s., Brno, Czech Republic). Additionally, particle size distributions and the polydispersity index were calculated using a Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK), which operates based on the non-invasive backscattering (NIBS) technique and is capable of measuring particle sizes in the range of 0.6–6000 nm.

The electrokinetic stability of the materials was investigated using a Zetasizer Nano ZS instrument equipped with an MPT-2 autotitrator (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). The measurements use a combination of electrophoresis and laser measurement of particle mobility based on the Doppler effect. This is the electrophoretic light scattering (ELS) method, based on measurement of the rate of migration of particles in a liquid under the influence of an electric field, which is called electrophoretic mobility. The zeta potential is not measured directly, but is calculated from experimentally obtained electrophoretic mobility values using the Henry equation. The samples were prepared by dispersing 10 mg of the appropriate product in 25 mL of a 0.001 M NaCl solution, and then titrated with a 0.2 M HCl solution or a 0.2 M NaOH solution until the desired pH was obtained, which was monitored using a glass electrode. Measurements were made in a pH range from 2 to 10. The mean measurement error of the zeta potential was ± 2 mV, and the measurement error of the pH value was ± 0.1 .

Characteristic functional groups on the surface of the analyzed samples were identified using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) working in transmission mode. The measurement used a Vertex 70 spectrometer containing the LMCT detector (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany). The FTIR spectra were obtained in the transmission mode between 4000 and 450 cm^{-1} and at a resolution of 1 cm^{-1} . The TiO_2 –lignin hybrid systems and pristine components were measured in the classical transmission mode while using potassium bromide (KBr) as the background.

2.4. Preparation of Polyethylene-Based Composites

The processing of compositions containing low-density polyethylene, compatibilizer PE-g-MAH, and selected additives based on TiO_2 , kraft lignin, and hybrid formulation started with the mixing of components in a powder state in a mixing chamber with a ribbon-like mixer. The content of single additives and hybrid formulas in each polyethylene-based sample series is listed in Table 1, as are sample abbreviations. Prepared batches of mixed components were dried in an air-circulating oven at 95 °C for 4 h. Melt processing of polymeric compounds was realized in a twin-screw extruder, in co-rotating mode, equipped with a 16 mm screw diameter, and operated at a barrel temperature of 165–200 °C and a screw rotation speed of 150 rpm (Zamak 16/40 EHD, Skawina, Poland). Some detailed information about screw configuration was described in our previous paper [33]. The produced strands were subsequently cooled in a conveying belt with cooling fans without using a water bath that prevented secondary moisture absorption by the lignin phase. The extrudates were then re-grounded to the form of granulate with laboratory grinder. The pellets of LDPE and granulated composite formulations were then cast-extruded using a single-screw extruder, Metalchem 28/30 (Metalchem Sp. z o.o., Gliwice, Poland) (with a screw diameter of 28 mm and an L/D ratio of 30) and a semi-laboratory chill-roll device (Remi-Plast, Czerwonak, Poland). The temperature at the plasticizing unit was set between 180 and 210 °C from feed to die, with a main screw rotation speed of 45 rpm. The shaping of thin films was realized with a 1 mm thick and 250 mm long slit die. The thin films of polyethylene and its composites were processed at constant chill-roll speed set to 2.5 m/min, while chill-roll temperature was set to 40 °C and stabilized by an external cooling thermocontroller device. Prior to mechanical testing, the films were conditioned at 23 °C and 50% RH for 48 h to obtain a stable structure.

Table 1. Composition of the produced polymer composites.

Sample	Weight Percentage			Filler Used
	LDPE	Filler	PE-g-MAH	
LDPE	98	0		-
LDPE/TiO ₂ _5	93	5		T (TiO ₂)
LDPE/TiO ₂ _10	88	10		
LDPE/TL(5-1)_5	93	5	2	TL(5-1)
LDPE/TL(5-1)_10	88	10		
LDPE/TL(1-1)_5	93	5		TL(1-1)
LDPE/TL(1-1)_10	88	10		
LDPE/TL(1-5)_5	93	5		TL(1-5)
LDPE/TL(1-5)_10	88	10		
LDPE/L_5	93	5		L (lignin)
LDPE/L_10	88	10		

2.5. Characteristics of Polyethylene-Based Composites

2.5.1. Mechanical Properties

A uniaxial tensile test (tensile strength, elongation at break, and modulus) was performed using a universal testing machine equipped with a 10 kN load cell (Zwick Roell Group 010 Z, Ulm, Germany). The films were cut into rectangular specimens (strips of 10 mm width and 200 mm length) in the transverse direction (TD) and along the extrusion direction (MD—machine extrusion) and tested according to [34] at a crosshead speed of 200 mm/min. For each series, at least 9 samples were subjected to mechanical tests. Of the results obtained, the minimum and maximum results were rejected.

2.5.2. Thermal Analysis

The thermogravimetric analysis according to [35] was performed using a Netzsch TG 209 F1 Libra (Netzsch GmbH, Selb, Germany). Samples of approximately 10 mg were placed in an Al₂O₃ crucible and heated at a rate of 10 °C/min from 30 to 900 °C in a nitrogen atmosphere at a flow rate of 25 cm³/min.

2.5.3. UV–Vis Spectrophotometry Analysis

The optical properties of the composite films were determined by measuring light absorption at 200–900 nm, at the optical resolution of 4 nm, using a UV–Vis spectrophotometer (UV line 9400, Schott Instruments, Mainz, Germany).

2.5.4. Photocatalytic Properties

In order to assess the photocatalytic properties, fragments of 4 cm × 4 cm were cut out of the produced films that were then attached to polypropylene plates. In the next step, the prepared systems were placed in quartz beakers, and 50 mL of phenol solution was poured at a concentration of 10 mg/L (phenol was a model organic pollutant in this experiment). A magnetic dipole was then placed in the beaker to ensure continuous mixing of the system, and the beaker was sealed by covering it with a quartz watch glass. The prepared system was placed on a magnetic stirrer and stirred in the dark for 24 h to check the percentage of contamination absorbed onto the composite surface. After ensuring that the absorption did not exceed 5%, the photocatalytic properties were tested. This involved placing the test system under an LED lamp emitting ultraviolet radiation with a wavelength of 395 nm. The lamp was supplied by Bridgelux (Fremont, CA, USA) and was made using chip-on-board technology with a power of 50 W. Additionally, it was equipped with an active cooling system consisting of an aluminum radiator and a fan. The presence of these device elements is intended to remove the heat generated during the process and ensure stable temperature conditions during the photocatalytic properties test. The lamp was placed 20 cm above the sample, and the UV radiation intensity was 500 ± 10 mW/cm².

After placing the beaker with the test sample on a stirrer under an LED lamp and placing it in the darkroom, the test began by turning on the radiation source. The test was carried out for 6 and 24 h, after which a sample of 3 mL was collected. The sample was filtered using syringe filters (Macherey-Nagel, Duren, Germany).

The phenol concentration was determined utilizing the Vanquish HPLC system (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), featuring a C18 chromatography column (Accurore C18; particle size 2.6 μm) and a UV-Vis detector equipped with a DAD photodiode array. The experimental conditions were as follows: column temperature of 45 $^{\circ}\text{C}$, flow rate of 0.3 cm^3/min , and mobile phase composition of 50% methanol and 50% water (v/v).

The kinetics of phenol photodegradation were assessed using a pseudo-first-order kinetic model. According to this model, it was assumed that the rate of degradation of the model organic pollutant is directly proportional to the surface coverage (θ) by phenol, expressed as follows (1):

$$r = \frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{kKC_0}{1 + KC_0 + K_S C_S} \quad (1)$$

where: k is the rate constant of the reaction, K and K_S are the adsorption coefficients of phenol and water, C_0 is the initial concentration of phenol, and C_S is the concentration of water. Since the concentration of water remains nearly constant and is significantly higher than the concentration of phenol, the equation can be rearranged in the following form (2):

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 t \quad (2)$$

In Equation (2), C_t represents the concentration of phenol after t time of irradiation, and k_1 is the first-order reaction rate constant.

3. Results and Discussion

3.1. Characteristics of TiO_2 -Lignin Hybrid Systems and Pristine Components

3.1.1. Thermal Stability Assessment

A certain limitation when using kraft lignin as a filler for polymer composites is its thermal stability. For this reason, it was important to check the thermal stability of the kraft lignin and titanium dioxide used and the resulting hybrid systems. The data obtained through thermal analysis are presented as thermograms and differential thermogravimetric curves in Figure 1.

Comparing the thermogravimetric curves, it can be observed that the most thermally stable sample was the pristine inorganic precursor, while kraft lignin has relatively limited thermal stability. The mass loss of these materials in the temperature range of 30–800 $^{\circ}\text{C}$ was 2.3% and 59.0%, respectively. The higher the share of inorganic precursor in the sample, the greater the thermal stability of TiO_2 -lignin hybrid systems. As a result of the analysis performed in the case of hybrid materials, the following mass losses were observed: 12.1%, 29.8%, and 49.5% obtained for the TL(5-1), TL(1-1), and TL(1-5) products, respectively. As can be seen, as a result of combining titanium dioxide with kraft lignin, hybrid systems were created that showed greater thermal stability than the pristine organic precursor, thus increasing the potential of using the biopolymer as a filler for polymer composites. Analyzing the differential thermogravimetric curves, it can be seen that the main mass loss occurs at temperatures ranging from 350 to 420 $^{\circ}\text{C}$. In the case of kraft lignin, the greatest mass loss occurs at a temperature of 375.1 $^{\circ}\text{C}$, while for hybrid materials, this value shifts toward higher temperatures as the share of the inorganic part increases. With regard to products marked TL(1-5), TL(1-1), and TL(5-1), the largest mass losses were found for 378.0 $^{\circ}\text{C}$, 379.8 $^{\circ}\text{C}$, and 398.1 $^{\circ}\text{C}$, respectively. This is related to the increase in thermal stability as a result of combining kraft lignin with titanium dioxide using hydrogen bonds, which indirectly confirms the effectiveness of the production of TiO_2 -lignin hybrid systems.

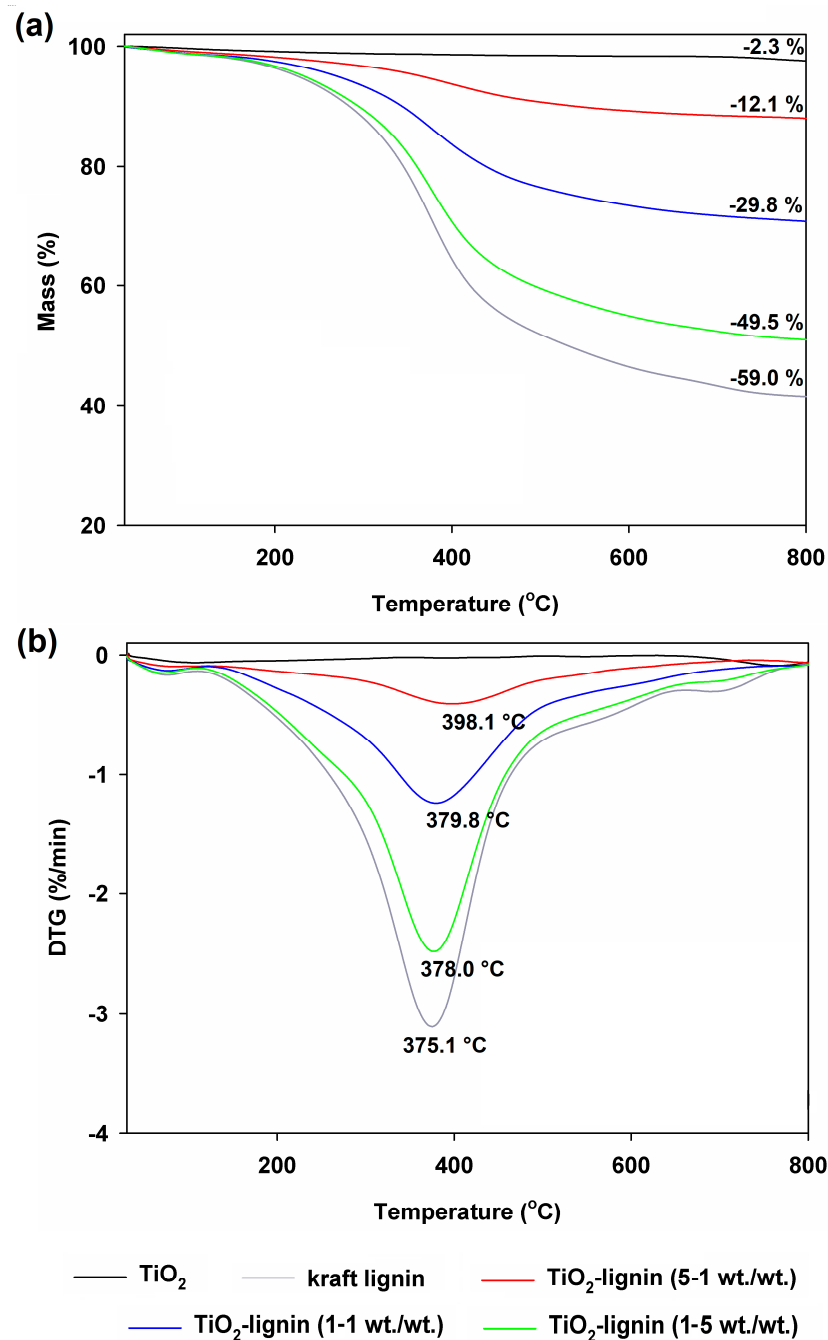


Figure 1. Thermogravimetric (TGA) curves (a) and derivative thermogravimetric (DTG) curves (b) of TiO₂-lignin hybrids and pristine components (titanium dioxide and kraft lignin).

3.1.2. Characteristics of Dispersion and Morphological Properties

As part of this work, three TiO₂-lignin (TL) hybrid systems were obtained with a weight ratio of inorganic to organic precursor of 5-1, 1-1, or 1-5. It is important to determine the dispersion and morphological properties of these materials and pristine components. Figure 2 shows micrographs obtained using scanning electron microscopy of all of the analyzed samples, i.e., TiO₂ (T) and lignin (L) components and the TL(5-1), TL(1-1), and TL(1-5) hybrid systems. Additionally, this figure shows the ranges of the particle size distributions of these materials and polydispersity indices, which were determined using the Zetasizer Nano ZS apparatus.

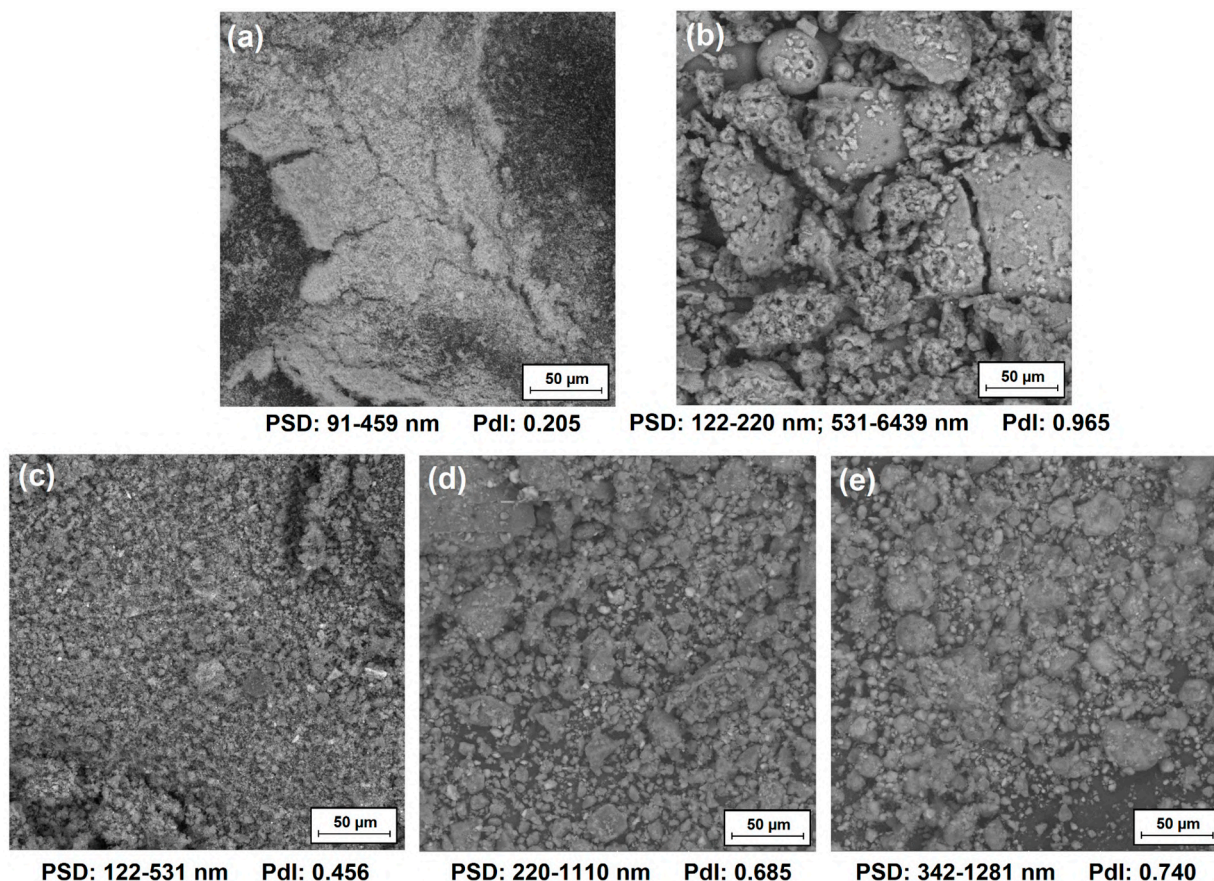


Figure 2. SEM images, particle size distributions (PSD), and polydispersity indexes (Pdl) of titanium dioxide (a), lignin (b), and TiO₂-lignin hybrids with a weight ratio of components equal to 5-1 (c), 1-1 (d), and 1-5 (e).

Analyzing the obtained SEM micrographs of the components, both materials tend to aggregate and agglomerate, but the lignin particles are much larger than the relatively small particles of titanium dioxide. In the case of hybrid systems, the tendency of these materials to create larger aggregate and agglomerate structures was also observed. Smaller particles were observed in the case of hybrids with a higher content of titanium dioxide. In the case of titanium dioxide, particle size is an important parameter because TiO₂ exhibits particle size-dependent properties, e.g., photocatalytic activity. Moreover, the presence of large particle clusters—as in the case of a pristine organic precursor, i.e., kraft lignin—in the polymer matrix may contribute to the weakening of such a composite.

The conclusions drawn by analyzing SEM micrographs of pristine components and hybrid systems were also confirmed by analyzing the particle size distributions of these products. It was observed that titanium dioxide in the anatase form has particles with the smallest sizes, ranging from 91 to 459 nm, while the particles of the second precursor reach sizes even above 6 µm. In the case of hybrid systems, it was observed that as the share of the organic component increases, the particle size ranges shift toward larger values, and for subsequent products, TL(5-1), TL(1-1), and TL(1-5) are, respectively, 122–531 nm, 220–1110 nm, and 342–1281 nm.

Another important parameter in the case of the analyzed materials is the polydispersity index. Analyzing the polydispersity indexes of the TiO₂ and TL(5-1) samples, which are 0.205 and 0.456, respectively, it can be concluded that the particles of these materials are much more uniform in size than hybrid systems with a higher content of kraft lignin.

3.1.3. Electrokinetic Stability Assessment

The combination of kraft lignin with titanium dioxide in a hybrid system has a significant impact on the electrokinetic stability of the resulting systems. For this reason, in this study, the electrokinetic potential was determined as a function of pH, and the obtained data are summarized in Table 2. Analyzing the electrokinetic potential values, both the TL(5-1), TL(1-1), and TL(1-5) hybrid systems and the pristine components, i.e., the TiO₂ and L values of the electrokinetic potential, decrease with decreasing acidity.

Table 2. Zeta potential vs. pH for TiO₂–lignin hybrid materials and pristine components.

Sample	pH				
	2	4	6	8	10
	Zeta Potential (mV)				
TiO ₂	25.2	−8.9	−18.4	−28.5	−30.1
kraft lignin	−6.5	−20.1	−23.3	−26.1	−30.8
TiO ₂ –lignin (5-1 wt./wt.)	18.3	−12.3	−26.1	−30.5	−36.6
TiO ₂ –lignin (1-1 wt./wt.)	−1.3	−28.5	−32.3	−36.2	−37.1
TiO ₂ –lignin (1-5 wt./wt.)	−10.3	−30.1	−36.1	−38.2	−40.8

The measurement of the electrokinetic potential can determine whether a given material forms electrokinetically stable dispersions at a given pH. A dispersion is considered electrokinetically stable when the electrokinetic potential is greater than +20 mV or less than −20 mV. All analyzed samples form electrokinetically stable dispersions at neutral and alkaline pH, while at pH = 2, only TiO₂ has the ability to create such dispersions. Combining titanium dioxide with kraft lignin in hybrid systems enables the creation of materials with lower electrokinetic potentials and thus can create more electrokinetically stable dispersions. Among the analyzed products, the most electrokinetically stable material is the TiO₂–lignin system with a weight ratio of inorganic to organic precursor of 1-5. The electrokinetic potential of this sample is −30.1 mV at pH = 4 and −40.8 mV at pH = 10. At alkaline pH, the other two hybrid systems also achieve lower electrokinetic potentials of −36.6 mV and −37.1 mV for TL(5-1) and TL(1-1), respectively, compared to the organic precursor (−30.8 mV) and titanium dioxide (−30.1 mV).

3.1.4. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

To determine the functional groups present in the structure of the components used and the hybrid systems obtained with their participation, Fourier-transform infrared spectroscopy was used (see Figure 3). In the case of the inorganic component, a band at the wavenumber of 3400 cm^{−1} was observed, originating from the stretching vibrations of O-H groups, most likely related to physically bound water molecules on the surface of the photocatalyst [36]. However, the band with a maximum in the range of 785–500 cm^{−1} is associated with stretching vibrations of the Ti-O and Ti-O-Ti groups [37,38]. The remaining visible bands in the FTIR spectrum of titanium dioxide most likely come from impurities remaining after the TiO₂ synthesis process. The next analyzed infrared spectrum was that obtained for kraft lignin. Typical bands of functional groups present in the structure of this biopolymer were observed in earlier works [37,39–42]. Namely, the band at the wavenumber 3423 cm^{−1} originates from the stretching vibrations of hydroxyl groups. Subsequently, a band of medium intensity was observed with a maximum at 2937 cm^{−1} and a band of low intensity at 2883 cm^{−1}, characteristic of the stretching vibrations of C-H groups occurring in methyl and methylene groups, respectively. The low-intensity band at the wavenumber 2843 cm^{−1} is most likely related to the vibrations of the -O-CH₃ groups of methoxy groups. At 1680 cm^{−1}, a band resulting from the vibrations of C=O groups is visible. The next sharp bands with maxima at wavenumbers 1595 cm^{−1}, 1510 cm^{−1}, 1458 cm^{−1}, and 1423 cm^{−1} come from the aromatic vibrations of C-C and C=C groups and are related to the presence of aromatic rings in the structure of kraft lignin. Due to the stretching vibrations of the

C-O groups, a band with a maximum of 1267 cm^{-1} is visible. The next two bands at the wavenumbers 1367 cm^{-1} and 1217 cm^{-1} are characteristic of the bending vibrations of the Ar-OH groups of phenolic groups and the stretching vibrations of the C-O groups of carbons present in aliphatic chains and aromatic rings.

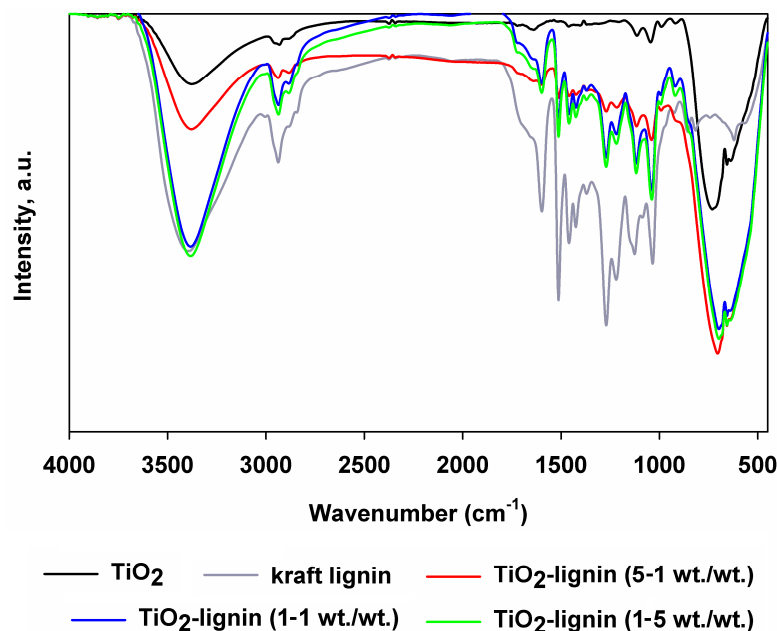


Figure 3. Fourier-transform infrared spectra of TiO₂-lignin hybrids and pristine components (titanium dioxide and kraft lignin).

Furthermore, the FTIR spectra of hybrid systems contain bands originating from the same groups as in the components used. The differences that can be observed appear in the intensity of these bands, which is related to the different weight ratios of the organic to inorganic component in the structure of the resulting hybrid material. The shifts in the maximum of the bands are related to the occurrence of hydrogen bonds between the components. These bonds were created when titanium dioxide was combined with kraft lignin, allowing the obtained materials to be classified as class I inorganic-organic hybrid systems [25]. Thanks to the analysis of FTIR spectra and the presence of hydrogen bonds between the organic and inorganic components, it can be concluded that the proposed mechanical method of producing these materials was effective.

The presented statements resulting from the analysis of FTIR spectra coincide with the literature data regarding the synthesis of inorganic-organic systems such as SiO₂/lignin [30,33] and MgO/lignin [31,32].

3.2. Characteristics of Polyethylene-Based Composites

3.2.1. Mechanical Properties

The tensile properties of LDPE and LDPE/TiO₂-lignin composites obtained from thin strips with the thickness in the range of 80–150 μm and elongated at a constant rate are reported in Figures 4 and 5. For packaging-like materials, important properties include the ultimate strength, elongation at break, and the anisotropy ratio, which is related to mechanical properties in machine and transverse directions. Comparing the ultimate tensile strength for samples cut in the machine direction, the highest values were noticed for LDPE and for the composite with 10% by wt. of a hybrid structure with a 1–5 wt./wt. ratio. Among tested composites, only the sample with a 10% load of TiO₂ revealed a noticeable decrease in tensile strength, which could be explained as an agglomerate factor or rigid filler loading factor. It can also be observed that the values of tensile strength of the samples cut out from the thin sheets in the transverse direction (TD) are over two times lower

compared to those taken along the extrusion direction (MD). This feature comes from the preferred orientation during film extrusion and, in this case, is also promoted by the strong uniaxial drawing of the polymer macromolecules during film formation using the chill-roll winding method. Therefore, the anisotropy ratio (AR) of the tested films is a very important parameter that provides additional information about the products that are produced at the cast line; the results are summarized in Figure 6.

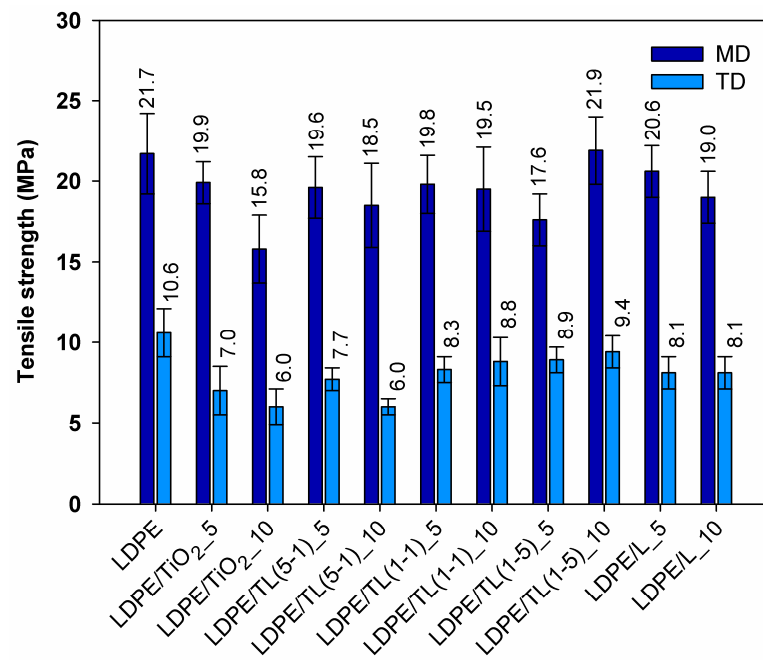


Figure 4. Tensile strength for samples cut out from the sheets in the regimes of machine direction (MD) and transverse direction (TD).

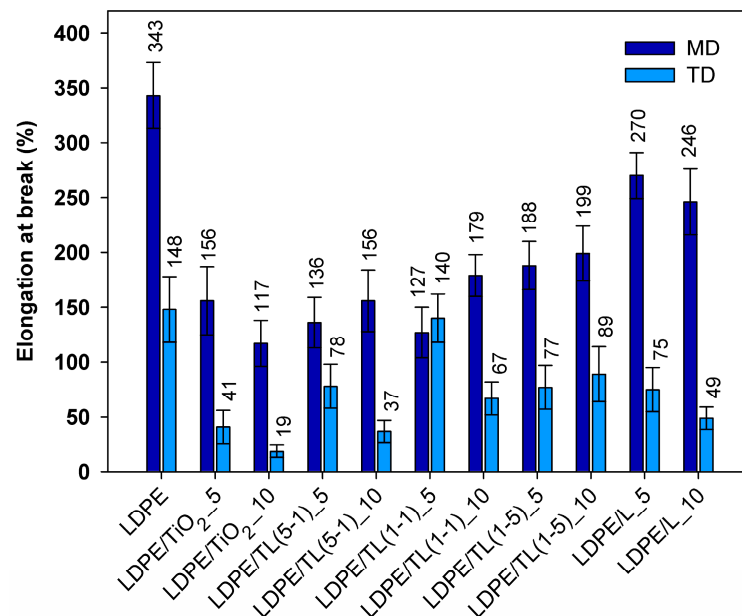


Figure 5. Elongation at break for samples cut out from the sheets in the regimes of machine direction (MD) and transverse direction (TD).

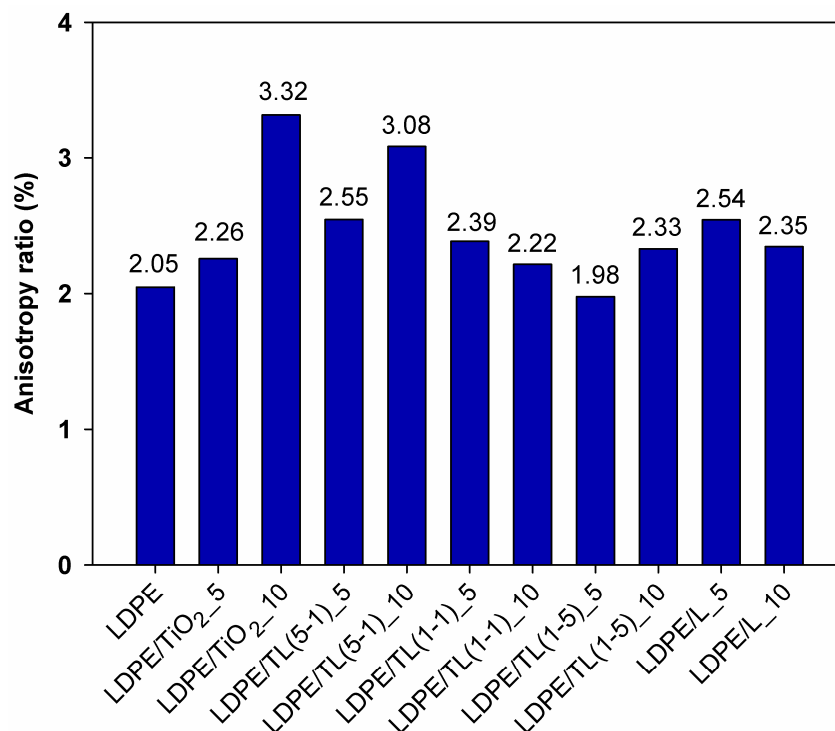


Figure 6. Anisotropy ratio in the case of tensile strength.

For two kinds of materials, the AR factor is close to the 2% value; these samples include neat LDPE and its composite with the 5% hybrid filler with a 1–5 wt./wt. ratio. The highest anisotropy ratio was read out for composites with a 10% load of TiO₂ and a 10% load of hybrid filler with a 5–1 wt./wt. ratio. Adding fillers, in which titanium dioxide is the predominant additive, reduces the ability of polyethylene to orient, which leads to a reduction in the strength of TD samples compared to those of PE. It can be assumed that, from a practical point of view, the aforementioned composites are, for example, less suitable for thermoforming processes and should provide uneven tensile deformation. As a result, thermoformed parts are likely to exhibit high mechanical anisotropy. The highest value of elongation at break is manifested by the LDPE sample (Figure 5). Out of all of the tested composites, the best elongation at break was found in two samples where only lignin was incorporated. This behavior may be related to the action of lignin as a sliding agent. Low-molecular-weight lignin chains can penetrate between entangled polymer molecules and promote their mobility. Short lignin molecules dispersed in the polyethylene structure can increase the mobility of polymer chains, and the elongation in this case is not aggravated by lignin inclusions. Such a positive effect on lignin action was also noticed in polypropylene/lignin composites [33].

3.2.2. Thermal Analysis

The TGA procedure was used to compare the thermal properties of pure LDPE film and films cast-extruded from composite materials containing pristine titanium dioxide and lignin particles, as well as hybrid filler additives. The important parameters resulting from the thermal degradation process were determined using TGA curves and the derivative of weight loss (DTG) curves. Adequate relevant temperature characteristics are aggregated in Table 3, including T_{onset} (the temperature at which the sample weight loss becomes more apparent), T_{max} (the temperature at which the degradation rate is fastest), and T_s (statistic heat-resistant index temperature). To determine the T_s value, the temperature at 5% weight loss— T_{d5} and 30% weight loss— T_{d30} should be read from the TGA curves. The T_s value was calculated based on Equation (3) [43]:

$$T_s = 0.49 [T_{d5} + 0.6(T_{d30} - T_{d5})] \quad (3)$$

Table 3. TGA and DTG data of pure LDPE and its composites films.

Sample	T_{onset}	T_{max}	T_{d5}	T_{d30}	T_s
LDPE	466.9	476.2	429.8	466.0	221.2
LDPE/TiO ₂ _5	460.3	477.2	443.0	472.9	225.9
LDPE/TiO ₂ _10	469.8	479.3	450.2	474.7	227.8
LDPE/TL(5-1)_5	461.3	476.9	441.7	472.2	225.4
LDPE/TL(5-1)_10	471.6	482.8	440.6	471.7	225.0
LDPE/TL(1-1)_5	470.4	478.1	439.5	470.2	224.4
LDPE/TL(1-1)_10	459.2	483.1	437.0	469.5	223.7
LDPE/TL(1-5)_5	475.4	484.4	437.0	469.5	223.7
LDPE/TL(1-5)_10	466.0	481.5	433.1	470.2	223.1
LDPE/L_5	459.9	486.1	431.0	469.2	222.4
LDPE/L_10	467.1	485.1	423.0	468.9	220.7

As shown in Table 3, for all composites noted, the T_{max} values shifted to higher temperatures with respect to LDPE. The shift in T_{max} is particularly evident as the lignin content of the composite increases, as well as for the hybrid fillers. After adding 5% and 10% TiO₂ by wt., composite films showed a substantial increase in T_{d5} and T_{d30} values (with 20.4 °C and 8.7 °C, respectively, for LDPE/TiO₂_10 formulation). This feature is probably due to the very high thermal stability of titanium dioxide (see Figure 1). As a result, these composites showed the best static heat resistance index. Noteworthy, the thermally stable inorganic additive also has a positive effect in all tested hybrid systems.

3.2.3. UV–Vis Spectrophotometry

Ultraviolet and visible spectrometers were used to verify the ability of the new composites to absorb light and reveal their protective properties. The visible and ultraviolet light absorption curves of the composites in the wavelength range of 200–900 nm are shown in Figure 7. In this spectrum, it is clear that LDPE has marginal absorption in the wavelength range greater than 220 nm, which was also noted by [44]. By including pristine TiO₂ particles, the presence of a broad absorption peak between 300 and 350 nm is evidenced. For LDPE composites with hybridized TL (5-1 wt./wt.), the absorption curve has the same character described for the LDPE/TiO₂ material. With regard to the other composite films tested, only a broad band from 200 to 500 nm is observed in the absorbance range. This is probably due to the very strong absorption of lignin and their aromatic groups and conjugated films carbonyl groups [45,46]. UV traces for LDPE/lignin composites show two shoulders and two absorption bands, which are clearly visible at a concentration of 5% by weight and 10% by weight. The first is attributed to the presence of the C=O chromophore in the lignin chain (around 250 nm), while the second is due to the presence of phenolic groups (in the 400–450 nm range) [47]. The light absorption of the LDPE composite films gradually decreases above 500 nm. In general, by increasing the lignin content in the hybrid filler system, as well as in the pristine lignin additive, we can assume that such composites reveal a great possibility for ultraviolet light absorption.

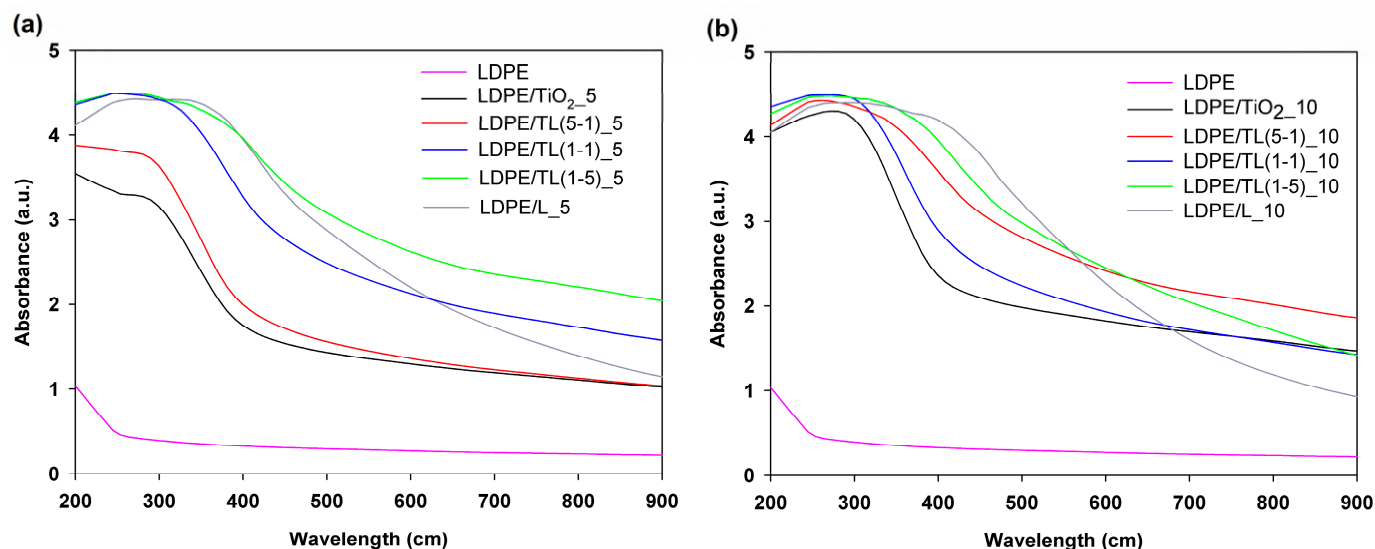


Figure 7. UV–Vis spectra of LDPE-based composite films: (a) at a 5% by wt. concentration of the filler and (b) at a 10% by wt. filler presence.

3.2.4. Photocatalytic Properties

Titanium dioxide is known for its very good photocatalytic properties, so it was used to test the photocatalytic activity of the selected LDPE composites. The obtained data are presented in Figure 8. The calculated kinetics parameters of photocatalytic phenol degradation are presented in Table 4. Due to the introduction of TiO_2 and TiO_2 -based hybrid materials, the rate constant k_1 of the reaction increases compared to the reference material LDPE. The highest rate constants were observed for the LDPE/TL(1-1)_5 and LDPE/TL(1-1)_10 samples, amounting to $8.39 \cdot 10^{-4}$ and $1.02 \cdot 10^{-3}$, respectively. In the case of 6 h of exposure, differences in the degradation of the model organic pollutant between samples were observed, amounting to over nine percentage points. The obtained degradation efficiencies of the model organic pollutant range from 16.2% to 25.4%. After the mentioned time, the lowest degradation efficiency was found for the LDPE reference sample, and the highest was for the sample containing 10% by weight of the TL(1-1) hybrid system in its matrix. However, after 24 h of irradiation, the differences between samples in terms of degradation efficiency become even greater and amount to 46.5 percentage points between the most active sample (LDPE/TL(1-1)_10) (77.3%) and the reference sample (30.8%). It can be observed that the introduction of titanium dioxide and TiO_2 -lignin hybrid systems into the LDPE polymer matrix contributes to the creation of materials showing greater photocatalytic activity in the degradation reaction of the model organic pollutant compared to the reference sample. The highest degradation efficiency of the model organic pollutant, i.e., phenol, was obtained for the LDPE/TL(1:1)_5 and LDPE/TL(1:1)_10 samples, which were 70.4% and 77.3%, respectively. Comparing samples containing 5% and 10% by weight of a given filler, it should be expected that the photocatalytic activity will significantly improve due to increasing the amount of photocatalyst in the polymer matrix. However, based on the results obtained, it was found that an increase in the share of material with photocatalytic properties in the composite structure contributes to an increase in the degradation efficiency of the model organic pollutant, but only in the range of 1.4 to 7.1 percentage points. This is most likely because, with too high a filler content in the polymer matrix, the tendency of these materials to aggregate and agglomerate increases. Given the larger amount of TiO_2 in the polymer matrix, the radiation cannot reach all exposed photocatalyst particles due to the shielding effect.

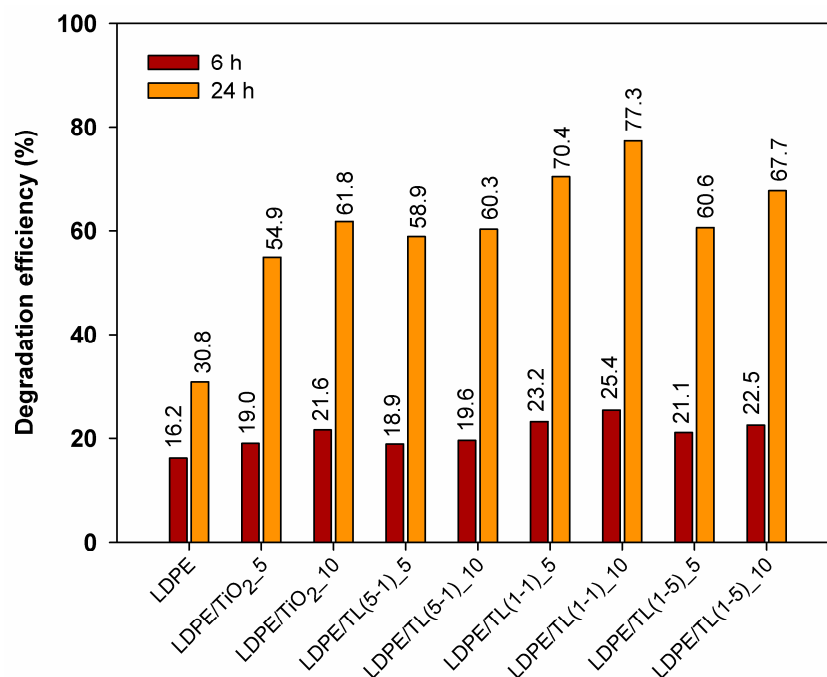


Figure 8. Degradation efficiency of pure LDPE and its composite films.

Table 4. The calculated kinetic parameters for the photocatalytic degradation of model organic pollution (phenol).

Sample	k_1 (1/min)	R^2
LDPE	2.69×10^{-4}	0.962
LDPE/TiO ₂ _5	5.55×10^{-4}	0.999
LDPE/TiO ₂ _10	6.69×10^{-4}	0.999
LDPE/TL(5-1)_5	6.15×10^{-4}	0.999
LDPE/TL(5-1)_10	6.39×10^{-4}	0.999
LDPE/TL(1-1)_5	8.39×10^{-4}	0.999
LDPE/TL(1-1)_10	1.02×10^{-3}	0.997
LDPE/TL(1-5)_5	6.47×10^{-4}	0.999
LDPE/TL(1-5)_10	7.80×10^{-4}	0.999

Based on the results of the photocatalytic activity of polymer composites, the introduction of twice as large amounts of TiO₂ or hybrid systems TL(5-1), TL(1-1), and TL(1-5) is only justified to a limited extent. Polymer composites containing hybrid systems in their structure show better photocatalytic properties than the LDPE/TiO₂_5 and LDPE/TiO₂_10 samples because, by combining the photocatalyst with kraft lignin in the hybrid, a material capable of better dispersion in the polymer matrix is obtained. Moreover, for correct photocatalysis, it is important that as much of the photocatalyst as possible is located on the surface of the composite and not “immersed” in its structure, where the access of excitation radiation and substances capable of reacting with the free electrons and holes produced is limited. The presence of lignin in the hybrid material most likely promotes both of these phenomena.

The literature contains works on LDPE polymer composites with photocatalytic properties and containing titanium dioxide particles in their structure. In the work by Han et al., thin, flexible, and durable low-density polyethylene films were obtained, containing 30% by weight titanium dioxide in their structure. In the next step, the resulting composites were irradiated with UV radiation to be used to deactivate a number of different viruses, including SARS-CoV-2. In order to obtain the active material in this work, the LDPE film containing TiO₂ had to be activated by prior exposure to ultraviolet radiation for 144 h.

As a result of pre-conditioning, titanium dioxide particles present on the surface or at a short distance from it photocatalytically oxidize the thin polyethylene layer covering them, resulting in the creation of a photocatalytically active surface. It was then found that for each tested virus, the concentration of the active substance dropped to a very low level after 2 h of exposure [48]. However, in the work by Osorio-Vargas et al., polyethylene composites exhibiting photocatalytic properties in visible light were produced. This was achieved by synthesizing graphitic carbon nitride-TiO₂ nanorods from titanium dioxide. Moreover, in this work, the photocatalyst was applied to the surface of the LDPE film using a method based on photocatalytic immobilization. This allowed the production of an LDPE film exhibiting photocatalytic properties under the influence of visible light [49]. Moreover, Alvear-Daza et al. decided to deposit the photocatalyst on the surface of a foil made of low-density polyethylene using photocatalytic immobilization. The material responsible for the photocatalytic properties were nanometric particles of titanium dioxide P25. By exposing the obtained foils to ultraviolet radiation, it was found that they exhibit good photocatalytic properties as well as superhydrophilicity [50].

4. Conclusions

In this work, an attempt was made to obtain inorganic–organic TiO₂–lignin hybrid materials with a component weight ratio of 5-1, 1-1, or 1-5. Based on the analysis of infrared spectra, the effectiveness of obtaining these materials was confirmed, and hydrogen bonds were successfully formed between titanium dioxide and lignin. Therefore, the obtained hybrid systems were classified as class I hybrid materials. Moreover, the obtained hybrid systems are characterized by greater thermal stability than pristine kraft lignin. All hybrid materials and pristine precursors create electrokinetically stable dispersions in neutral and alkaline environments. Additionally, all tested systems show relatively good homogeneity.

As part of the research, pristine components and hybrid systems were introduced into low-density polyethylene at 5 and 10% by weight. It is worth commenting that composites with hybrid systems, especially lignin, revealed slight deterioration of tensile strength. This may prove their thermal stability during processing and was confirmed in the TGA analysis by revealing a statistical heat resistance index. This index increased for all composites with hybrid fillers compared to LDPE. In addition, there was a plasticizing effect of lignin demonstrated through a good elongation capacity compared to other hybrid filler materials. Under uniaxial drawing, the TiO₂ composites showed high mechanical anisotropy, while the LDPE/TL(1-5)_5 composite achieved the lowest anisotropy value. UV spectroscopy once again proved the very positive role of the conjugated lignin structure in light-barrier resistance, thus showing that samples containing titanium dioxide or TiO₂–lignin hybrid systems in the matrix exhibit photocatalytic activity. The highest efficiency in the degradation of the model organic pollutant, i.e., phenol, amounting to 77.3 and 70.4%, was obtained for LDPE/TL(1-1)_10 and LDPE/TL(1-1)_5 samples, respectively.

To summarize, using TiO₂–lignin hybrid systems as a filler for an LDPE composite, materials with photocatalytic properties were obtained. Such systems can be used in engineering and medical applications, e.g., to obtain products that retain their original properties, such as their aesthetic values, for longer.

Author Contributions: Conceptualization, P.J., K.B. and Ł.K.; methodology, P.J., K.B., M.C. and Ł.K.; software, P.J., K.B. and Ł.K.; validation, P.J. and Ł.K.; formal analysis, P.J. and Ł.K.; investigation, P.J. and Ł.K.; resources, P.J. and Ł.K.; data curation, P.J., M.C., K.B. and Ł.K.; writing—original draft preparation, P.J., K.B. and Ł.K.; writing—review and editing, K.B. and Ł.K.; visualization, P.J., K.B. and Ł.K.; supervision, Ł.K.; project administration, Ł.K.; funding acquisition, Ł.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Education and Science.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- Vachon, J.; Assad-Alkhatib, D.; de Araujo Hsia, L.; Lora, J.H.; Baumberger, S. Effect of compatibilizers on polyethylene-eucalyptus lignin blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2023**, *140*, e53695. [\[CrossRef\]](#)
- Calvo-Flores, F.G.; Dobado, J.A.; Isac-García, J.; Martín-Martínez, F.J. *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials*; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2015.
- Lai, Y.Y.; Lee, Y.M. Management strategy of plastic wastes in Taiwan. *Sustain. Environ. Res.* **2022**, *32*, 11. [\[CrossRef\]](#)
- Damayanti, D.; Saputri, D.R.; Marpaung, D.S.S.; Yusupandi, F.; Sanjaya, A.; Simbolon, Y.M.; Asmarani, W.; Ulfa, M.; Wu, H.S. Current prospects or plastic waste treatment. *Polymers* **2022**, *14*, 3133. [\[CrossRef\]](#)
- Paszkiwicz, S.; Pypeć, K.; Irska, I.; Piesowicz, E. Functional polymer hybrid nanocomposites based on polyolefins: A review. *Processes* **2020**, *8*, 1475. [\[CrossRef\]](#)
- Barros, C.; Miranda, S.; Castro, O.; Machado, A.V. LDPE-nanoclay films for food packaging with improved barrier properties. *J. Plast. Film Sheeting* **2023**, *39*, 304–320. [\[CrossRef\]](#)
- Hong, S.H.; Hwang, S.H. Construction, physical properties and foaming behavior of high-content lignin reinforced low-density polyethylene biocomposites. *Polymers* **2022**, *14*, 2688. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Ghosh, A. Organosolv lignin improved thermoplastic elastomeric behavior of polyethylene/polyisoprene blend. *ACS Omega* **2022**, *7*, 8483–8492. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Collins, M.N.; Nechifor, M.; Tanasă, F.; Zănoagă, M.; McLoughlin, A.; Stróżyk, M.A.; Culebras, M.; Teacă, C.-A. Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications—A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *131*, 828–849. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Goliszek, M.; Podkościelna, B.; Fila, K.; Riazanova, A.V.; Aminzadeh, S.; Sevastyanova, O.; Gun'ko, V.M. Synthesis and structure characterization of polymeric nanoporous microspheres with lignin. *Cellulose* **2018**, *25*, 5843–5862. [\[CrossRef\]](#)
- Kun, D.; Pukánszky, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 618–641. [\[CrossRef\]](#)
- Thakur, V.K.; Thakur, M.K.; Raghavan, P.; Kessler, M.R. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1072–1092. [\[CrossRef\]](#)
- Melikoğlu, A.Y.; Tekin, İ.; Hayatioğlu, N.; Ersus, S. Development of environmental friendly composite packaging films from safflower (*Carthamus tinctorius* L.) plant wastes. *Food Biosci.* **2023**, *55*, 102991. [\[CrossRef\]](#)
- Rodríguez-Fabià, S.; Zarna, C.; Chinga-Carrasco, G. A comparative study of kraft pulp fibres and the corresponding fibrillated materials as reinforcement of LDPE- and HDPE-biocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2023**, *173*, 107678. [\[CrossRef\]](#)
- Begum, T.; Follett, P.A.; Shankar, S.; Moskovchenko, L.; Salmieri, S.; Lacroix, M. Evaluation of bioactive low-density polyethylene (LDPE) nanocomposite films in combined treatment with irradiation on strawberry shelf-life extension. *J. Food Sci.* **2023**, *88*, 2141–2161. [\[CrossRef\]](#)
- Tanpichai, S.; Boonmahitthisud, A.; Soykeabkaew, N.; Ongthip, L. Review of the recent developments in all-cellulose nanocomposites: Properties and applications. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *286*, 119192. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Zielińska, D.; Rydzkowski, T.; Thakur, V.K.; Borysiak, S. Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *161*, 113188. [\[CrossRef\]](#)
- Venkatarajan, S.; Athijayamani, A. An overview on natural cellulose fiber reinforced polymer composites. *Mater. Today Proc.* **2021**, *37*, 3620–3624. [\[CrossRef\]](#)
- Scholten, P.B.V.; Özen, M.B.; Söyler, Z.; Thomassin, J.-M.; Wilhelm, M.; Detrembleur, C.; Meier, M.A.R. Rheological and mechanical properties of cellulose/LDPE composites using sustainable and fully renewable compatibilisers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 48744. [\[CrossRef\]](#)
- Suzuki, H.; Kubo, Y.; Sekiguchi, Y.; Kobayashi, M.; Kumada, A.; Sato, M. Direct measurement of charge trap depth in polymer nanocomposites. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2023**, *56*, 325301. [\[CrossRef\]](#)
- Youssef, A.M.; Abd El-Aziz, M.E.; Morsi, S.M.M. Development and evaluation of antimicrobial LDPE/TiO₂ nanocomposites for food packaging applications. *Polym. Bull.* **2023**, *80*, 5417–5431. [\[CrossRef\]](#)
- Bendaoued, A.; Messaoud, M.; Harzallah, O.; Bistac, S.; Salhi, R. Nano-TiO₂ effect on thermal, rheological and structural properties of thermoplastic polypropylene nanocomposites. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *17*, 2313–2325. [\[CrossRef\]](#)
- Sahu, M.; Satapathy, A. Processing and characterization of TiO₂ filled polymer composites. *Mater. Today Proc.* **2021**, *44*, 4945–4951. [\[CrossRef\]](#)
- Bula, K.; Klapiszewski, Ł.; Piasecki, A.; Jesionowski, T. The role of inorganic-organic bio-fillers containing kraft lignin in improvement in functional properties of polyethylene. *Materials* **2021**, *14*, 2114. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Bula, K.; Jędrzejczak, P.; Ajnbacher, D.; Collins, M.N.; Klapiszewski, Ł. Design and characterization of functional TiO₂-lignin fillers used in rotational molded polyethylene containers. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *246*, 125626. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Sharma, B.; Malik, P.; Jain, P. Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review. *Mater. Today Commun.* **2018**, *16*, 353–363. [\[CrossRef\]](#)
- Kavuncuoglu, H.; Yalcin, H.; Dogan, M. Development of (TiO₂-ZnO)/LDPE based active nanocomposite films and detection of migration to minced beef during storage using response surface methodology. *Food Chem.* **2023**, *402*, 134278. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)

28. Faustini, M.; Nicole, L.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanchez, C. History of organic-inorganic hybrid materials: Prehistory, art, science, and advanced applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1704158. [\[CrossRef\]](#)
29. Zielińska, D.; Siwińska-Ciesielczyk, K.; Bula, K.; Jesionowski, T.; Borysiak, S. TiO₂/nanocellulose hybrids as functional additives for advanced polypropylene nanocomposites. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *176*, 114314. [\[CrossRef\]](#)
30. Bula, K.; Klapiszewski, Ł.; Jesionowski, T. Effect of processing conditions and functional silica/lignin content on the properties of bio-based composite thin sheet film. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105911. [\[CrossRef\]](#)
31. Bula, K.; Kubicki, G.; Jesionowski, T.; Klapiszewski, Ł. MgO-Lignin Dual Phase Filler as an Effective Modifier of Polyethylene Film Properties. *Materials* **2020**, *13*, 809. [\[CrossRef\]](#)
32. Bula, K.; Kubicki, G.; Kubiak, A.; Jesionowski, T.; Klapiszewski, Ł. Influence of MgO-Lignin Dual Component Additives on Selected Properties of Low Density Polyethylene. *Polymers* **2020**, *12*, 1156. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Bula, K.; Klapiszewski, Ł.; Jesionowski, T. A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler. *Polym. Compos.* **2016**, *36*, 913–922. [\[CrossRef\]](#)
34. PN-EN ISO 527-3:2019-01; Plastics—Determination of Tensile Properties—Part 3: Test Conditions for Films and Sheets. ISO: Geneva, Switzerland, 2019.
35. PN-EN ISO 11358-1:2022-09; Plastics—Thermogravimetry (TG) of Polymers—Part 1: General Principles. ISO: Geneva, Switzerland, 2022.
36. Rajput, R.B.; Mane, R.S.; Jamble, S.N.; Jha, N.; Kale, R.B. N-doped carbon/TiO₂ composites with enhanced photocatalytic performance for the removal of organic pollutants. *J. Phys. Chem. Solids* **2024**, *184*, 111677. [\[CrossRef\]](#)
37. Eldoma, M.A.; Alaswad, S.O.; Mahmoud, M.A.; Qudsieh, I.Y.; Hassan, M.; Bakarther, O.Y.; Elawadi, G.A.; Abouatiaa, A.F.F.; Alomar, M.S.; Elhassan, M.S.; et al. Enhancing photocatalytic performance of Co-TiO₂ and Mo-TiO₂-based catalysts through defect engineering and doping: A study on the degradation of organic pollutants under UV light. *J. Photochem. Photobiol.* **2024**, *446*, 115164. [\[CrossRef\]](#)
38. Lu, L.; Shan, R.; Shi, Y.; Wang, S.; Yuan, H. A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. *Chemosphere* **2019**, *222*, 391–398. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
39. Chang, C.; Gupta, P. Catalytic valorization of kraft lignin into feedstock chemicals with methyltrioxorhenium (MTO) catalyst in microbial electrochemical cell. *Int. J. Biol. Macromol.* **2024**, *254*, 127631. [\[CrossRef\]](#)
40. Zeng, Q.; Du, Z.; Luo, L. Selective preparation of monomers from hydrotreatment of lignin using isopropanol over Ru-Pd/HZSM-5 catalysts. *Biomass Convers. Biorefinery* **2023**, *13*, 10701–10710. [\[CrossRef\]](#)
41. Blindheim, F.H.; Ruwoldt, J. The Effect of Sample Preparation Techniques on Lignin Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polymers* **2023**, *15*, 2901. [\[CrossRef\]](#)
42. Liu, Q.; Wang, S.; Zheng, Y.; Luo, Z.; Cen, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82*, 170–177. [\[CrossRef\]](#)
43. Chancelier, L.; Diallo, A.O.; Santini, C.C.; Marlair, G.; Gutel, T.; Mailley, S.; Len, C. Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1967–1976. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
44. Svorcik, V.S.; Kolarova, K.; Slepicka, P.; Mackova, A.; Novotna, M.; Hnatowicz, V. Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1219–1225. [\[CrossRef\]](#)
45. Toh, K.; Nakano, S.; Yokoyama, H.; Ebe, K.; Gotoh, K.; Noda, H. Anti-deterioration effect of lignin as an ultraviolet absorbent in polypropylene and polyethylene. *Polym. J.* **2005**, *37*, 633–635. [\[CrossRef\]](#)
46. Qian, Y.; Qiu, X.; Zhu, S. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 4029–4035. [\[CrossRef\]](#)
47. Shankar, S.; Rhim, J.W. Preparation and characterization of agar/lignin/silver nanoparticles composite films with ultraviolet light barrier and antibacterial properties. *Food Hydrocoll.* **2017**, *71*, 76–84. [\[CrossRef\]](#)
48. Han, R.; Coey, J.D.; O'Rourke, C.; Bamford, C.G.G.; Mills, A. Flexible, disposable photocatalytic plastic films for the destruction of viruses. *J. Photochem. Photobiol.* **2022**, *235*, 112551. [\[CrossRef\]](#)
49. Osorio-Vargas, P.; Pais-Ospina, D.; Marin-Silva, D.A.; Pinotti, A.; Damonte, L.; Cánneva, A.; Danadelli, J.A.; da Costa, L.P.; Pizzio, L.R.; Torres, C.C.; et al. TiO₂ nanorods doped with g-C₃N₄-polyethylene composite coating for self-cleaning applications. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *288*, 126356. [\[CrossRef\]](#)
50. Alvear-Daza, J.J.; Pais-Ospina, D.; Marín-Silva, D.A.; Pinotti, A.; Damonte, L.; Pizzio, L.R.; Osorio-Vargas, P.; Rengifo-Herrera, J.A. Facile photocatalytic immobilization strategy for P-25 TiO₂ nanoparticles on low density polyethylene films and their UV-A photo-induced super hydrophilicity and photocatalytic activity. *Catal. Today* **2021**, *372*, 11–19. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW



Poznań, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że moim wkładem naukowym w publikacje było:

1. **P. Jędrzejczak**, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>

opracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem, zaplanowanie i rozwinięcie metodologii badawczej, przeprowadzenie prac eksperymentalnych, analiza uzyskanych danych, otrzymanie i scharakteryzowanie tlenków tytanu(IV) oraz kompozytów cementowych z TiO_2 jako domieszkami, przetwarzanie oraz wstępne opracowanie danych badawczych, współudział w dyskusji i interpretacji wyników, współredakcja manuskryptu, wykonanie grafik wizualizujących dane i wyniki badań, współredagowanie odpowiedzi dla recenzentów.

2. **P. Jędrzejczak**, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *Carbon-modified TiO_2 as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107747>

opracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem, zaplanowanie i rozwinięcie metodologii badawczej, przeprowadzenie prac eksperymentalnych, analiza uzyskanych danych, synteza i charakterystyka tlenków tytanu(IV) modyfikowanych węglem oraz kompozytów cementowych zawierających zmodyfikowane TiO_2 jako domieszki, przetwarzanie oraz wstępne opracowanie danych badawczych, współudział w dyskusji i interpretacji wyników, współredakcja manuskryptu, wykonanie grafik wizualizujących dane i wyniki badań, współredagowanie odpowiedzi dla recenzentów.

3. **P. Jędrzejczak**, M.N. Collins, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, *The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction - A comprehensive review*, International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 624-650. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125>

opracowanie i rozwój koncepcji pracy we współpracy z promotorem, przeprowadzenie systematycznego przeglądu literatury w zakresie zastosowania ligniny i materiałów z udziałem ligniny w zrównoważonym budownictwie, analiza uzyskanych danych, przetwarzanie oraz wstępne opracowanie danych badawczych, krytyczna analiza literatury oraz identyfikacja luk w aktualnym stanie wiedzy, podsumowanie dotychczasowych badań i propozycja kierunków dalszych badań, współredakcja manuskryptu, wykonanie rysunków wizualizujących dane, współredagowanie odpowiedzi dla recenzentów.

4. **P. Jędrzejczak**, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>

opracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem, zaplanowanie i rozwinięcie metodologii badawczej, przeprowadzenie prac eksperymentalnych, analiza uzyskanych danych, synteza i charakterystyka układów hybrydowych C-TiO₂/lignina kraft oraz kompozytów cementowych zawierających otrzymane materiały hybrydowe jako domieszki, przetwarzanie oraz wstępne opracowanie danych badawczych, współudział w dyskusji i interpretacji wyników, współredakcja manuskryptu, wykonanie grafik wizualizujących dane i wyniki, współredagowanie odpowiedzi dla recenzentów.

5. **P. Jędrzejczak**, A. Parus, M. Mildner, I. Klapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

opracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem, zaplanowanie i rozwinięcie metodologii badawczej, przeprowadzenie prac eksperymentalnych, analiza uzyskanych danych, synteza i charakterystyka układów hybrydowych TiO₂/lignina kraft

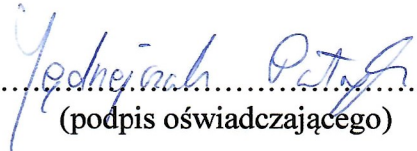
i TiO_2 - SiO_2 /lignina kraft oraz kompozytów cementowych zawierających otrzymane materiały hybrydowe jako domieszki, przetwarzanie oraz wstępne opracowanie danych badawczych, współudział w dyskusji i interpretacji wyników, współredakcja manuskryptu, wykonanie grafik wizualizujących dane i wyniki, współredagowanie odpowiedzi dla recenzentów.

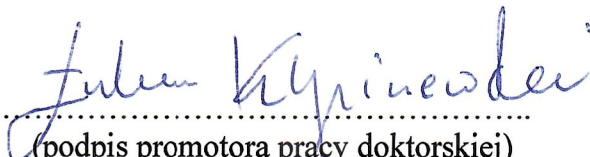
6. **P. Jędrzejczak**, B. Podkościelna, M. Janczarek, A. Kosmalska-Olańska, M.N. Collins, A. Masek, Ł. Kłapiszewski, *Tailoring TiO_2 -lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>

opracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem, zaplanowanie i rozwinięcie metodologii badawczej, przeprowadzenie prac eksperymentalnych, analiza uzyskanych danych, synteza i charakterystyka układów hybrydowych TiO_2 /lignina kraft oraz kompozytów polimerowych na bazie żywicy epoksydowej zawierających otrzymane materiały hybrydowe, jako napełniacze, przetwarzanie oraz wstępne opracowanie danych badawczych, współudział w dyskusji i interpretacji wyników, współredakcja manuskryptu, wykonanie grafik wizualizujących dane i wyniki badań, współredagowanie odpowiedzi dla recenzentów.

7. **P. Jędrzejczak**, M. Cegłowski, K. Bula, Ł. Kłapiszewski, *The influence of TiO_2 -lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties*, Polymers 16 (2024) 474. <https://doi.org/10.3390/polym16040474>

opracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem, zaplanowanie i rozwinięcie metodologii badawczej, przeprowadzenie prac eksperymentalnych, analiza uzyskanych danych, synteza i charakterystyka układów hybrydowych TiO_2 /lignina kraft oraz kompozytów polimerowych na bazie polietylenu o niskiej gęstości zawierających otrzymane materiały hybrydowe jako napełniacze, przetwarzanie oraz wstępne opracowanie danych badawczych, współudział w dyskusji i interpretacji wyników, współredakcja manuskryptu, wykonanie grafik wizualizujących dane i wyniki badań, współredagowanie odpowiedzi dla recenzentów.

.....

(podpis oświadczającego)

.....

(podpis promotora pracy doktorskiej)



Poznań, 18.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

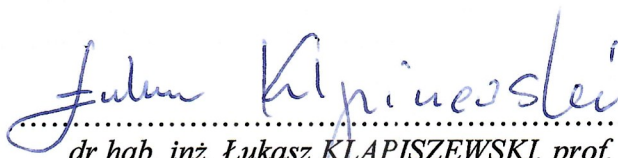
Oświadczam, że w publikacjach:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, **Ł. Kłapiszewski**, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>
2. P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, **Ł. Kłapiszewski**, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107747>
3. P. Jędrzejczak, M.N. Collins, T. Jesionowski, **Ł. Kłapiszewski**, *The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction - A comprehensive review*, International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 624-650. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125>
4. P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, **Ł. Kłapiszewski**, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>
5. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Kłapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, **Ł. Kłapiszewski**, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial*

cement composites, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

6. P. Jędrzejczak, B. Podkościelna, M. Janczarek, A. Kosmalska-Olańska, M.N. Collins, A. Masek, **Ł. Kłapiszewski**, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>
7. P. Jędrzejczak, M. Cegłowski, K. Bula, **Ł. Kłapiszewski**, *The influence of TiO₂-lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties*, Polymers 16 (2024) 474. <https://doi.org/10.3390/polym16040474>

moim wkładem był współudział w opracowaniu koncepcji i planowaniu badań; opieka naukowa i wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji prac badawczych; współudział w dyskusji i interpretacji wyników; współudział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje.


.....
dr hab. inż. Łukasz KLAPISZEWSKI, prof. PP
(autor korespondencyjny i promotor pracy doktorskiej)



Wrocław, 17 marca 2025 r.

Dr inż. Sebastian Balicki
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
e-mail: sebastian.balicki@pwr.edu.pl

Oświadczam, że w publikacjach:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, **S. Balicki**, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>
2. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Kłapiszewska, **S. Balicki**, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

mój udział polegał na statystycznych obliczeniach za pomocą metodologii powierzchni odpowiedzi (ang. *Response Surface Methodology*, RSM) posługując się oprogramowaniem The Design Expert Software (ver. 13.0.12.0) według licencji dla Politechniki Wrocławskiej.

(podpis oświadczającego)



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ
Instytut Technologii Materiałów
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, tel.: +48 (61) 665 22 02
e-mail: office_mat@put.poznan.pl
www.wim.put.poznan.pl

dr hab. inż. Karol Bula, prof. PP

Poznań, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, M. Cegłowski, **K. Bula**, Ł. Kłapiszewski, *The influence of TiO₂-lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties*, Polymers 16 (2024) 474. <https://doi.org/10.3390/polym16040474>

mój udział obejmował pomoc w opracowaniu koncepcji badania, doborze metodologii oraz przeprowadzeniu analiz, w tym jednoosiowego testu rozciągania, analizy termograwimetrycznej i spektrofotometrii UV-Vis kompozytów polimerowych z udziałem polietylenu o niskiej gęstości z materiałem hybrydowym TiO₂/lignina jako napełniaczem, a także wsparcie w interpretacji i wizualizacji uzyskanych wyników.


.....
(podpis oświadczającego)



Dr hab. Michał Cegłowski, prof. UAM

Poznań, 17 marca 2025 r.

Zakład Chemii Supramolekularnej

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, **M. Cegłowski**, K. Bula, Ł. Kłapiszewski, *The influence of TiO₂-lignin hybrid fillers in low-density polyethylene composites on photocatalytic performance and UV-barrier properties*, Polymers 16 (2024) 474. <https://doi.org/10.3390/polym16040474>
mój udział obejmował wsparcie w przeprowadzeniu testów aktywności fotokatalitycznej otrzymanych kompozytów.

Dr hab. Michał Cegłowski, prof. UAM

March 17th, 2025, Prague

STATEMENT OF CONTRIBUTION

I hereby declare that in the following publications:

1. P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, **R. Černý**, Ł. Kłapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747.
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107747>

2. P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, **R. Černý**, Ł. Kłapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>

3. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Kłapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, **R. Černý**, Ł. Kłapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

My contribution included substantive supervision of mercury intrusion porosimetry analysis of cementitious composites and the acquisition of micrographs using a scanning electron microscope, as well as assistance in preparing the final versions of the manuscripts. In addition, I provided scientific supervision to a PhD student during a three-month research internship at the Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague.



.....
prof. Ing. Robert Černý, DrSc.

Prof. Maurice N. Collins



School of Engineering, University of Limerick, Limerick, Ireland

SFI AMBER and SFI BiOrbic Centre, University of Limerick, Limerick, Ireland

Email: Maurice.Collins@ul.ie

Limerick, 16-03-2025

STATEMENT OF CONTRIBUTION

I hereby declare that in the following publications:

1. P. Jędrzejczak, **M.N. Collins**, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski, *The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction - A comprehensive review*, International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 624-650. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125>
2. P. Jędrzejczak, B. Podkościelna, M. Janczarek, A. Kosmalka-Olańska, **M.N. Collins**, A. Masek, Ł. Klapiszewski, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>

my contribution included assisting in the development of the research methodology, coordinating data management, and providing substantive supervision over the execution of the work.

.....
(signature of the declarant)

March 17th, 2025, Prague

STATEMENT OF CONTRIBUTION

I hereby declare that in the following publications:

1. P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, **L. Fiala**, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107747>
2. P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, **L. Fiala**, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>
3. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Klapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, **L. Fiala**, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

My contribution included substantive supervision of the mercury intrusion porosimetry tests of cementitious composites, the acquisition of micrographs using a scanning electron microscope, assistance in the interpretation of the results, and the preparation of the final version of the manuscript. In addition, I provided scientific supervision to a PhD student during a three-month research internship at the Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague.



Ing. Lukáš Fiala, Ph.D.



Poznań, 17.03.2025 r.

Oświadczam, że w publikacji:

P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, **B. Gapiński**, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski: *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107747>

mój udział polegał na przeprowadzeniu za pomocą tomografii komputerowej (micro-CT) badań nieniszczących dostarczonych próbek kompozytów cementowych.

dr hab. inż. Bartosz Gapiński, prof. PP

Zakład Metrologii i Systemów Pomiarowych

Instytut Technologii Mechanicznej

Wydział Inżynierii Mechanicznej

Politechnika Poznańska

ul. Piotrowo 3

60-965 Poznań

e-mail: bartosz.gapinski@put.poznan.pl

March 17th, 2025, Prague

STATEMENT OF CONTRIBUTION

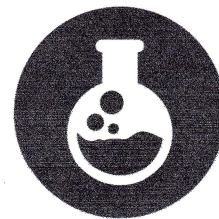
I hereby declare that in the following publications:

1. P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, **P. Hotěk**, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties, *Journal of Building Engineering* 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107747>
2. P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, **P. Hotěk**, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Klapiszewski, Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites, *Cement and Concrete Composites* 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>

My contribution included assisting in the performance of a mercury intrusion porosimetry analysis of cementitious composites.



Ing. Petr Hotěk



Poznań, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacjach:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, **M. Janczarek**, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>
2. P. Jędrzejczak, **M. Janczarek**, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107747>
3. P. Jędrzejczak, B. Podkościelna, **M. Janczarek**, A. Kosmalska-Olańska, M.N. Collins, A. Masek, Ł. Kłapiszewski, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>

mój udział obejmował pomoc w opracowaniu i rozwinięciu metodologii syntezy tlenku tytanu(IV), pomoc w przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych proszków i kompozytów cementowych oraz analizie dyfrakcji rentgenowskiej.


.....
(podpis oświadczającego)



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski, czł. koresp. PAN
rektor Politechniki Poznańskiej
kierownik Zakładu Technologii Chemicznej

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 25.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacjach:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, **T. Jesionowski**, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>
2. P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, **T. Jesionowski**, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107747>
3. P. Jędrzejczak, M.N. Collins, **T. Jesionowski**, Ł. Kłapiszewski, *The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction - A comprehensive review*, International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 624-650. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125>
4. P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, **T. Jesionowski**, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>

mój udział polegał na wsparciu merytorycznym oraz pomocy konsultacyjnej w opracowaniu ostatecznych wersji ww. prac.



Poznań, 16.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, **I. Kłapiszewska**, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

mój udział obejmował pomoc w opracowaniu metodologii badawczej dotyczącej domieszek do kompozytów cementowych oraz wsparcie w przygotowaniu wizualizacji uzyskanych wyników.


.....
dr inż. Izabela Kłapiszewska



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3626
e-mail: agnieszka.kolodziejczak-radzimska@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, 18.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Kłapiszewska, S. Balicki, **A. Kołodziejczak-Radzimska**, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

mój udział polegał na pomocy w przeprowadzeniu analizy termograwimetrycznej.

.....
dr hab. inż. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska

dr inż. Kamil Kornaus

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych
Wydziałowe Laboratorium Badań Mikrostrukturalnych
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, **K. Kornaus**, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>

mój udział obejmował pomoc w realizacji testów porozymetrii rtęciowej kompozytów cementowych oraz przeprowadzeniu analizy formalnej uzyskanych wyników.



(podpis oświadczającego)

Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka
ul. Stefanowskiego 16, Łódź 90-537
dr inż. Anna Kosmalska-Olańska

Łódź, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, B. Podkościelna, M. Janczarek, **A. Kosmalska-Olańska**, M.N. Collins, A. Masek, Ł. Klapiszewski, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>

mój udział obejmował pomoc w przeprowadzeniu testów starzeniowych dotyczących kompozytów polimerowych na bazie żywicy epoksydowej z materiałem hybrydowym TiO₂/lignina jako napelniaczem, a także wsparcie w interpretacji uzyskanych wyników.


(podpis oświadczającego)



Poznań, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, **A. Kubiak**, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>

mój udział polegał na pomocy w przeprowadzeniu badań aktywności fotokatalitycznej wytworzonych tlenków oraz kompozytów cementowych, a także wsparciu w interpretacji uzyskanych wyników.

..... Adam Kubiak

(podpis oświadczającego)

Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka
ul. Stefanowskiego 16, Łódź 90-537
dr hab. inż. Anna Masek, profesor uczelni

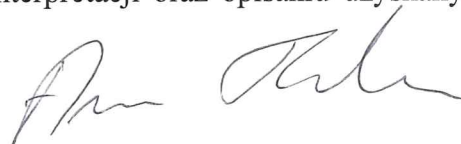
Łódź, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, B. Podkościelna, M. Janczarek, A. Kosmalska-Olańska, M.N. Collins, **A. Masek**, Ł. Klapiszewski, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>

mój udział obejmował pomoc w przeprowadzeniu testów starzeniowych dotyczących kompozytów polimerowych na bazie żywicy epoksydowej z materiałem hybrydowym TiO₂/lignina jako napełniaczem, a także wsparcie w interpretacji oraz opisanu uzyskanych wyników.



.....
(podpis oświadczającego)

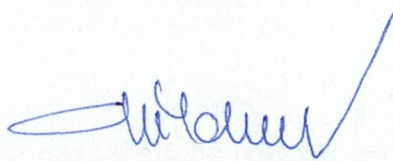
March 17th, 2025, Prague

STATEMENT OF CONTRIBUTION

I hereby declare that in the following publications:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, **M. Mildner**, I. Klapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

My contribution included assisting in the acquisition of micrographs using a scanning electron microscope.



Ing. Martin Mildner



dr hab. inż. Anna Parus
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3716
e-mail: anna.parus@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacjach:

1. P. Jędrzejczak, **A. Parus**, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>
2. P. Jędrzejczak, M. Janczarek, **A. Parus**, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107747>
3. P. Jędrzejczak, **A. Parus**, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>
4. P. Jędrzejczak, **A. Parus**, M. Mildner, I. Kłapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

mój udział obejmował opracowaniu metodyki badawczej oznaczania czystości mikrobiologicznej materiałów cementowych oraz pomoc w przeprowadzeniu analiz właściwości przeciwdrobnoustrojowych kompozytów cementowych oraz wsparcie w interpretacji uzyskanych wyników.


.....
(podpis oświadczającego)

Lublin, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji

1. P. Jędrzejczak, **B. Podkościelna**, M. Janczarek, A. Kosmalska-Olańska, M.N. Collins, A. Masek, Ł. Klapiszewski, *Tailoring TiO₂-lignin hybrid materials as a bio-filler for the synthesis of composites based on epoxy resin*, International Journal of Biological Macromolecules 235 (2023) 123876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123876>

mój udział obejmował pomoc w opracowaniu koncepcji badania, doborze metodologii oraz przeprowadzeniu analiz dotyczących kompozytów polimerowych na bazie żywicy epoksydowej z materiałem hybrydowym TiO₂/lignina jako napełniaczem, a także wsparcie w walidacji danych oraz interpretacji uzyskanych wyników.



.....
(podpis oświadczającego)





POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof. PP
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 36 26, fax +48 61 665 36 49
e-mail: katarzyna.siwinska-ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 17.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Kłapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, **K. Siwińska-Ciesielczyk**, L. Fiala, K.A. Wilk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

mój udział polegał na wykonaniu analizy parametrów struktury porowatej dla materiałów hybrydowych TiO₂/lignina oraz ich prekursorów.

K. Siwińska-Ciesielczyk

.....
(podpis oświadczającego)



Poznań, 18.03.2025 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacjach:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>
2. P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Carbon-modified TiO₂ as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties*, Journal of Building Engineering 78 (2023) 107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107747>
3. P. Jędrzejczak, A. Parus, A. Kubiak, P. Hotěk, L. Fiala, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, R. Černý, Ł. Klapiszewski, *Unraveling the photocatalytic and antimicrobial performance of carbon-TiO₂/lignin hybrid admixtures in sustainable cement composites*, Cement and Concrete Composites 155 (2025) 105843. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105843>

mój wkład obejmował pomoc w opracowaniu koncepcji badań oraz wsparcie w dyskusji i interpretacji wyników dotyczących zastosowania otrzymanych materiałów jako funkcjonalnych domieszek do kompozytów cementowych.

dr hab. inż. Agnieszka Ślosarczyk, prof. PP



Wrocław, 17 marca 2025 r.

prof. dr hab. inż. Kazimiera A. Wilk
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
e-mail: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl
tel. (+48) 696 613 668

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacjach:

1. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, **K.A. Wilk**, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, *The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions*, Materials Research Bulletin 160 (2023) 112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>
2. P. Jędrzejczak, A. Parus, M. Mildner, I. Kłapiszewska, S. Balicki, A. Kołodziejczak-Radzimska, K. Siwińska-Ciesielczyk, L. Fiala, **K.A. Wilk**, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, *The novel incorporation of lignin-based systems for the preparation of antimicrobial cement composites*, International Journal of Biological Macromolecules 282 (2024) 136721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136721>

mój udział w przygotowywaniu prac naukowych obejmował nadzór merytoryczny nad prowadzonymi badaniami planowania eksperymentu (DoE) oraz zastosowaniem metodologii powierzchni odpowiedzi (RSM).


(podpis oświadczającego)



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434