



Wrocław, 20.09.2022

Prof. dr hab. Anna Trzeciak

Recenzja

uzupełnionej/poprawionej rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Lisowskiego pt. „Synthesis, characterization and photocatalytic properties of composite materials TiO₂/carbon materials derived from biomass”.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr Piotra Lisowskiego jest uzupełnioną/poprawioną wersją pracy pt. „Synthesis, characterization and photocatalytic properties of composite materials TiO₂/carbon materials derived from biomass”, którą recenzowałam w czerwcu 2022 r. Dlatego w recenzji tej wersji rozprawy odnoszę się głównie do zmian wprowadzonych przez Doktoranta.

Poprawiona praca jest dłuższa niż poprzednia wersja, liczba stron zwiększyła się ze 145 do 168, przybyło także rysunków, których jest teraz 88 (było 67). Dłuższa jest także lista cytowanych publikacji na której są teraz 302 pozycje a poprzednio było ich 267. Zmiany wprowadzone w tekście oceniam pozytywnie ponieważ poprawiły one jasność przekazu i ułatwiają czytelnikowi zrozumienie przedstawionych treści. Niefortunne czasem skrót myślowe zostały rozwinięte i wyjaśnione.

Skorygowany został w całym tekście skład badanych kompozytów poprzez podanie prawidłowych zawartości TiO₂, na przykład 19.3 wt % zamiast 25 wt % dla materiałów TiO₂/STARBON-800 i TiO₂/SWP700. Dzięki temu można było usunąć załącznik, który był częścią poprzedniej wersji rozprawy.

W części literaturowej (Tabela 1), Doktorant dodał 12 przykładów zaczerpniętych z publikacji z lat 2018-2011, które dotyczą zastosowania materiałów typu TiO₂/carbon wastes jako katalizatorów heterogenicznych. Warto zauważyć, że materiały badane przez Doktoranta nie były dotąd użyte w reakcjach rozkładu fenolu i utleniania metanolu, które są przedmiotem badań w doktoracie. Hipotezy badawcze sformułowane w rozdziale 4 są powiązane z danymi literaturowymi omówionymi we wstępie. Przedstawiony plan badań zakładał rozwinięcie nowych metod syntezy kompozytów TiO₂/materiał węglowy przez wykorzystanie ultradźwięków, kontrolowanej pirolizy i sieciowania kwasem cytrynowym. Zastosowanie takiej metodyki miało doprowadzić do wzbogacenia powierzchni w grupy funkcyjne, a przez to modyfikację wiązania TiO₂ i aktywności fotokatalitycznej kompozytów w środowisku wodnym pod wpływem promieniowania Vis i UV. Tak zdefiniowany temat badań jest ambitny, logicznie skonstruowany i innowacyjny. Z uznaniem stwierdzam, że został on skutecznie zrealizowany, co jasno wynika z podsumowania przedstawionego w nowym rozdziale 8, gdzie Doktorant przyporządkował swoje wyniki do sformułowanych na początku hipotez badawczych.



Umieszczenie tego zestawienia w rozprawie jest bardzo dobrym sposobem zaprezentowania osiągnięć naukowych tego doktoratu.

Uzupełnienia, które znalazły się w części doświadczalnej to m.in. nowy rysunek (Fig. 16) przedstawiający układ zastosowany do kalcynacji próbek otrzymanych metodą impregnacji z roztworu w obecności ultradźwięków. Ponadto, na stronie 39 dodano fragment poświęcony rozkładowi termicznemu kompozytów (Fig. 20). Dla jednego z materiałów osadzonego na Pine Tar 773 wykonano serię analiz w różnych temperaturach (Fig. 21), a uzyskane dane użyto do zaplanowania i wykonania syntezy kompozytu o założonym składzie (25 wt % TiO_2). Te fragmenty są dobrym uściśleniem opisu wykonanych doświadczeń.

W rozdziale 5.2 Doktorant zmienił schemat fotokatalitycznej degradacji fenolu, w którym teraz jest uwzględniony udział rodników $\cdot\text{OH}$, co lepiej koresponduje z tekstem. Także wzory produktów reakcji zostały poprawione na bardziej czytelne.

W rozdziale 6.1.1 na stronie 48 (Wyniki i dyskusja), Doktorant dodał nowy fragment dotyczący oznaczania zawartości TiO_2 w kompozycie $\text{TiO}_2/\text{SWP700}$ metodą termogravimetryczną. Eksperyment, wykonany w zakresie temperatur $25\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$, zakończył się uzyskaniem pozostałości TiO_2 o masie mniejszej niż oczekiwano, co może wskazywać na stratę niewielkiej ilości TiO_2 podczas kalcynacji. Inny wynik został otrzymany w wyniku analizy termogravimetrycznej kompozytów $\text{TiO}_2/\text{STARBON 800}$ i $\text{TiO}_2/\text{SWP 700}$ prowadzonej do temperatury $1000\text{ }^\circ\text{C}$. W obu przypadkach masy pozostałości okazały się wyższe niż założone dla czystego TiO_2 . Obliczone na tej podstawie zawartości TiO_2 wynosiły 26.2 wt % i 26.4 wt % zamiast oczekiwanej wartości 20.4 wt %. Uważam, że wykonanie analiz termicznych wzbogaca treść rozprawy i dobrze ilustruje potencjał tej metody w badaniach kompozytów zawierających metal i nośnik węglowy.

W rozdziale 6.1.7. Doktorant skorygował fragment dotyczący wyznaczenia wielkości przerwy energetycznej. W odpowiedzi na moją poprzednią recenzję wyjaśnił na czym polega trudność w uzyskaniu poprawnej wartości. Wyjaśnienie jest logiczne, podobnie jak propozycja użycia w tym celu metody elektrochemicznej.

Doktorant kompetentnie uzupełnił komentarz odnoszący się do zmian w widmach IR katalizatora $\text{TiO}_2/\text{SWP 700}$ obserwowanych podczas obu reakcji katalitycznych. Interpretacja jest poprawna a wyniki dowodzą, że spektroskopia IR jest dobrą metodą określania zmian na powierzchni aktywnego katalizatora. To bardzo przydatna informacja dla innych badaczy ze względu na dobrą dostępność tej metody.

Kolejnym uzupełnieniem rozprawy są graficzne prezentacje danych otrzymanych metodą HR-XPS w formie wykresów, oprócz zamieszczonych wcześniej tabel (Tabela 6, 9, 10, 11, 14 i 15). Ta wizualizacja pozwala na szybszą analizę danych, w tym na ocenę wpływu ultradźwięków na skład grup funkcyjnych na powierzchni kompozytów i samych nośników węglowych.

Mgr Piotr Lisowski udzielił satysfakcjonujących i kompetentnych odpowiedzi na uwagi zawarte w mojej poprzedniej recenzji, wykazując przy tym umiejętność prowadzenia dyskusji naukowej. Jak wspomniałam wcześniej, bardzo pozytywne wrażenie sprawia na mnie zamieszczona na końcu drugiego rozdziału dyskusja hipotez badawczych napisana rzeczowo i dojrzałe. Pragnę w tym miejscu



ZESPÓŁ KATALIZY I CHEMII KOORDYNACYJNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 53
www.uni.wroc.pl

podkreślić, że o samodzielności Doktoranta dobrze świadczy fakt, że nie posiłkował się tekstami publikacji, których jest współautorem, ale zredagował rozprawę według własnej koncepcji.

Rozprawa doktorska mgr P. Lisowskiego jest bardzo dobra i wnosi istotny wkład do dyscypliny nauki chemiczne w zakresie syntezy, charakterystyki i aktywności fotokatalitycznej kompozytów TiO_2 osadzonych na odpadowych materiałach węglowych. Zgromadzony bogaty materiał doświadczalny pozwala na ocenę przydatności zastosowanych metod syntezy, w tym użycia ultradźwięków i kontrolowanej pirolizy, do otrzymania nowych katalizatorów aktywnych w roztworach wodnych. Są to wyniki ważne i znalazły już znaczący oddźwięk w środowisku naukowym wyrażony rosnącą liczbą cytowań publikacji związanych z doktoratem. Wymienię tutaj jedną z nich, opublikowaną w ACS Sustainable Chemistry & Engineering w 2017 r, która jest cytowana 94 razy. W tej publikacji mgr P. Lisowski jest autorem do korespondencji wspólnie z promotorem rozprawy, dr hab. J.C. Colmenaresem. Dwie inne publikacje z roku 2018 z wiodącym udziałem Doktoranta zebrały odpowiednio 20 i 24 cytowania, co jest znaczącym rezultatem.

Podsumowanie

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Piotra Lisowskiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a Doktorant posiada odpowiednią wiedzę teoretyczną oraz umiejętność prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Tym samym spełnione są wszystkie wymagania określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wniosuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie mgr inż. Pawła Lisowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.