



Politechnika Łódzka  
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szykowska

#### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. **Agnieszki Marii Wanag** zatytułowanej „**Nanokompozyty TiO<sub>2</sub>/grafen: preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w procesach fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków**”. Promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski, promotorem pomocniczym dr inż. Ewelina Kusiak – Nejman. Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 22.05.2018 r.

Dysertacja mgr inż. **Agnieszki Marii Wanag** jest kolejnym logicznym ogniwem serii prac rozwijanych i wykonywanych w Instytucie Technologii Chemicznej i Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Antoniego W. Morawskiego dotyczących zastosowania procesów fotokatalitycznych w ochronie środowiska. Wykonana została w ramach projektu MAESTRO (2013-2017) pt. „Badania właściwości adsorpcyjnych, fotokatalitycznych i dezynfekcyjnych TiO<sub>2</sub> funkcjonalizowanego depozytami grafenu”.

Jednym z najważniejszych celów współczesnej nauki w zakresie fotokatalizy jest otrzymanie aktywnego katalizatora, którego działanie jest równie efektywne w świetle widzialnym. Większość badań wykonywanych w ostatnich latach ukierunkowana jest na modyfikację TiO<sub>2</sub> w celu polepszenia aktywności w procesie fotokatalitycznego utleniania. Zasadniczym celem recenzowanej pracy było otrzymanie innowacyjnych fotokatalizatorów na osnowie ditlenku tytanu modyfikowanego grafenem, aktywnych nie tylko w zakresie UV, ale także w świetle widzialnym oraz wykorzystanie ich do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej opartej na ditlenku tytanu prowadzi do eliminacji i całkowitej minimalizacji zanieczyszczeń w stacjach uzdatniania wody

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

tel: 042 631 30 99, 042 631 31 17, e-mail: malgorzata.szykowska@p.lodz.pl

i oczyszczalniach ścieków. Temat pracy jest więc bardzo aktualny, ambitny i wymagał kompleksowego podejścia do zagadnienia.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska licząca 145 stron jest podzielona w części zasadniczej w sposób klasyczny na część literaturową (46 stron) oraz część doświadczalną (63 strony). Autorka w rozprawie zawarła również: objaśnienia skrótów i akronimów, wykaz symboli, wstęp, cel pracy, dyskusję wyników, wnioski, spis rysunków, spis tabel, streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz cytowanych odnośników literaturowych oraz dorobek naukowy.

Rozprawa napisana jest bardzo starannie, poprawnym językiem, a zauważone błędy, wymienione poniżej, są nieliczne i proszę, aby doktorantka nie ustosunkowywała się do nich podczas publicznej obrony:

. str. 49. „ ...zanieczyszczeń organicznych od wpływem naświetlania...”, powinno być pod wpływem naświetlania;

str.50. „... jest on otrzymywane metodą siarczanową...” powinno być: jest on otrzymywany metodą siarczanową;

str. 51. „ ...można wywnioskować, że otrzymany zredukowanego tlenu grafenu...” powinno być otrzymany zredukowany tlenek grafenu;

str. 82 i 84. podpisy tabel 9 i 10, jako równoważniki zdań, błędnie opatrzone są kropkami na końcu.

**Część literaturowa** pracy stanowi dobre wprowadzenie oraz tło dla zagadnień omawianych w części doświadczalnej. Zawiera ona aktualny stan wiedzy poparty przez 333 odnośniki literaturowe, w większości opublikowane w ostatnich dziesięciu latach. Doktorantka szczególną uwagę zwróciła na ditlenek tytanu i jego modyfikacje zwłaszcza węglem i grafenem. Sporo uwagi poświęciła wpływowi modyfikacji grafenem na właściwości fizykochemicznie  $\text{TiO}_2$  i jego aktywność fotokatalityczną. Część literaturowa nie budzi żadnych zastrzeżeń, a wręcz przeciwnie, sposób jej napisania, umiejętny dobór problemów oraz trafne i krytyczne ujęcie danych literaturowych świadczą o dojrzałości naukowej Autorki.

**W części doświadczalnej** pracy przedstawione są sposoby prowadzenia badań oraz zastosowane metody badawcze, takie jak: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia Ramana, spektroskopia UV-Vis/DRS, wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), pomiar potencjału zeta, analiza zawartości węgla, pomiar powierzchni właściwej i rozkład wielkości porów. Szczegółowo opisano preparatykę katalizatorów metodą solwotermalną i ich kalcynację.

Wyniki pracy, których nie będę powtarzała za Doktorantką, uzyskane na podstawie niezwykle sumiennie wykonanych badań dostarczają wielu nowych, cennych informacji i wniosków.

**Do ważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:**

- Opracowanie dobrego fotokatalizatora na osnowie ditlenku tytanu (produkowanego w kraju) i zredukowanego tlenu grafenu metodą solwotermalną, aktywnego również w świetle widzialnym;

W badanych modelowych reakcjach wykazywał on wyższą aktywność niż fotokatalizatory handlowe;

- Wykazanie, że obecność zredukowanego tlenku grafenu prowadzi do spowolnienia przemiany anatazu w rutyli, a wygrzewanie fotokatalizatorów w 700°C daje optymalny stosunek anatazu do rutyli, co warunkuje ich najlepsze właściwości fotokatalityczne;
- Wykazanie, że wzrost zawartości zredukowanego tlenku grafenu w katalizatorze powoduje wzrost powierzchni właściwej;
- Wykazanie, że zastosowana metoda modyfikacji ditlenku tytanu zredukowanym tlenkiem grafenu zarówno bez, jak i z zastosowaniem etapu kalcynacji zmienia właściwości fizykochemiczne fotokatalizatorów;
- Wykazanie, że opracowane fotokatalizatory wykazują większą aktywność w stosunku do usuwanego błękitu metylenowego oraz błękitu kwasowego w porównaniu do fotokatalizatorów referencyjnych.

Osiągnięciem jest również wszechstronne zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych fotokatalizatorów.

Należy podkreślić, że badania zostały poprawnie zaplanowane i przeprowadzone, a otrzymane wyniki są ciekawe i zawierają elementy nowości naukowej, ponadto mają również znaczenie praktyczne. Liczba zbadanych katalizatorów oraz zakres badań prowadzonych przez Doktorantkę był szeroki. Trudno wymienić wszystkie osiągnięcia w krótkiej recenzji. Rozprawa charakteryzuje się poprawną stroną metodyczną, doświadczenia zostały wykonane i opisane bardzo starannie. Autorka z powodzeniem wykorzystwała nowoczesne techniki doświadczalne, a interpretacja wyników i przedstawione wnioski są jasne i przekonujące. Bez wątplenia można uznać, że praca spełnia wymagania stawiane bardzo dobrym rozprawom doktorskim.

Mając na uwadze konsekwentne i na wysokim poziomie rozwiązywanie postawionego celu w dysertacji, wszelkie uwagi krytyczne mają charakter drugorzędny, ale każda dobra praca nasuwa pewne pytania i pewne nowe możliwości badawcze:

- Mimo, że Doktorantka starała się wytłumaczyć dlaczego katalizator  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  kalcynowany w temperaturze powyżej 700°C wykazuje najwyższą aktywność fotokatalityczną, głównie dzięki składowi 85% anatazu i 15% rutyli (podobny skład ma fotokatalizator komercyjny) oraz stopniem dobrej krystalizacji  $\text{TiO}_2$  (krystality wielkości 25-40 nm), to w czasie kalcynacji znacznie zmniejsza się powierzchnia właściwa fotokatalizatora i powinna zmniejszyć się adsorpcja, ale tak nie jest, jaka jest przyczyna? Czy wpływ ma tylko po procesie kalcynacji ujemnie naładowana powierzchnia?
- Brak informacji na temat powiększeń oraz zastosowanego detektora przy zdjęciach SEM (Rys. 30) – teoretycznie można to wyczytać z obrazów, ale powinno być również w opisie.
- Interesujące byłoby zbadanie stabilności fotokatalitycznej w czasie dłuższym.

- Badany proces utlenienia barwników jest kinetycznie złożony, mamy tu do czynienia z układem reakcji równoległych i następczych.

Przedstawione powyżej uwagi należy traktować jako dyskusyjne, nie obniżające mojej bardzo pozytywnej oceny rozprawy.

### **Wniosek końcowy**

Autorka pracy wykazała bardzo dobre przygotowanie i duże umiejętności do planowania i prowadzenia prac badawczych oraz dobrą znajomość zagadnień z fizykochemii powierzchni ciała stałego, a szczególnie teorii fotokatalizy i wykorzystania jej w praktyce. Interpretacja wyników uzyskanych badań wskazuje na Jej predyspozycje do pracy naukowej.

Z przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Marii Wanag zatytułowanej „Nanokompozyty  $\text{TiO}_2$ /grafen: preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w procesach fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków” spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami). Praca spełnia wymagania stawiane bardzo dobrym rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres, poziom oraz istotne znaczenie wykonanych badań oraz bardzo dużą aktywność naukową Doktorantki stawiam wniosek o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

Wniosek ten motywuję następująco:

1. Doktorantka wykazała bardzo dobrą znajomość problematyki badawczej, stanowiącej przedmiot rozprawy.
2. Praca dotyczy problematyki ważnej i bardzo aktualnej, obok istotnego aspektu poznawczego i zawartych nowości naukowych, ma znaczenie praktyczne.
3. Dysertacja zawiera obszerny materiał doświadczalny, wykonany z wielką dbałością o poprawność eksperymentu przy zastosowaniu różnorodnej metodyki badawczej.
4. Doktorantka ma znaczny dorobek naukowy, jest współautorką 13 publikacji w czasopismach z listy JCR o sumarycznym IF = 38,273; 52 komunikatów na konferencjach zagranicznych i krajowych; 6 patentów; 7 zgłoszeń patentowych. Brała udział jako wykonawca lub główny wykonawca w 7 projektach; uzyskała 3 stypendia w latach 2014-2017 oraz odbyła 2 staże zagraniczne w Japonii i Hiszpanii.



Łódź, dn. 15 listopada 2018 r.