



WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof. PP
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 36 26
e-mail: katarzyna.siwinska-ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 18.07.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Łukasza Lewandowskiego

zatytułowanej

„New photocatalysts covered in graphene”

opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne

Uniwersytetu Gdańskiego

(pismo L.dz. T000-ISZ/WCh-949/23 z dnia 22.05.2023 r.)

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pana dr hab. Zbigniewa Kaczyńskiego, profesora uczelni, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego.

Recenzowana dysertacja mgra Łukasza Lewandowskiego została zrealizowana w Pracowni Fotokatalizy Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej, uznanej specjalistki w dziedzinie zjawisk fotokatalizacyjnych. Rolę promotora pomocniczego powierzono dr inż. Annie Gołąbiewskiej.

Dynamiczny rozwój cywilizacyjny i postęp technologiczny przyczyniają się do narastającego problemu związanego ze zwiększoną ilością zanieczyszczeń oraz niedoborem energii. Konsekwencją jest widoczny postęp w badaniach naukowych, które koncentrują się na opracowaniu innowacyjnych rozwiązań mających na celu poprawę stanu środowiska naturalnego oraz sprostanie wyzwaniom związanym z zapotrzebowaniem na energię. Wśród potencjalnych i perspektywicznych metod, które mogą przyczynić się do eliminacji szkodliwych zanieczyszczeń ze środowiska lub otrzymania czystego nośnika energii, jakim jest wodór, jest fotokataliza. Zaletą tego procesu jest możliwość wykorzystania jednego z odnawialnych źródeł energii jakim jest Słońce. Rosnąca na przestrzeni ostatnich lat popularność fotokatalizy, uwzględniająca jej ogromny potencjał w różnorodnych zastosowaniach (częściowe i całkowite utlenianie, dehydrogenacja związków organicznych, produkcja wodoru, usuwanie zanieczyszczeń organicznych, jak i bakteryjnych), zaowocowała intensyfikacją badań ukierunkowanych na projektowanie nowej generacji materiałów fotoaktywnych, które będą niezawodne oraz będą spełniały wszystkie stawiane przed nimi wymagania (wysoka aktywność oraz stabilność fotochemiczna). Należy również zaznaczyć, że projektowanie oraz synteza materiałów fotoaktywnych metodami wielkotonazowymi jest obecnie w fazie badań, choć już dziś na rynku dostępne są produkty, które mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w procesie fotokatalizy. Materiały fotoaktywne obok zalet, mają pewne ograniczenia wpływające na ich praktyczne zastosowanie, takie jak np. wysoka energia pasma wzbronionego, ograniczona absorpcja światła

widzialnego i łatwość rekombinacji elektron-dziura elektronowa. Wspomniane wady skutkują słabą aktywnością fotokatalityczną materiałów fotoaktywnych. Z tego względu badania nad fotokatalizą koncentrują się przede wszystkim na opracowywaniu nowych materiałów będących w stanie efektywnie wykorzystywać światło słoneczne, jak również na rozwoju urządzeń, w których proces ten może być realizowany. W ciągu ostatnich lat zaproponowano wiele strategii w celu poprawy aktywności fotokatalitycznej półprzewodników, jak np. domieszkowanie niemetalami lub metalami, sensybilizację za pomocą barwników oraz formowanie materiałów hybrydowych, heterostrukuralnych czy kompozytowych. Jednym z potencjalnych rozwiązań, które może przyczynić się do poprawy aktywności fotokatalitycznej jest proces modyfikacji materiałów półprzewodnikowych grafenem. Grafen to nanocząstka dwuwymiarowa z hybrydyzacją sp^2 , która ma strukturę przypominającą plaster miodu. Materiał ten odznacza się również zerową energią pasma wzbronionego, posiada ponadto charakterystyczne właściwości elektryczne, dużą powierzchnię, bardzo elastyczną strukturę, wysoką przewodność cieplną oraz przezroczystość. Grafen jest hydrofobowy i chemicznie obojętny ze względu na brak niepożądanych grup funkcyjnych. Z tego względu grafen i jego pochodne są szeroko stosowane jako modyfikatory fotokatalizatorów.

Zagadnienia badawcze przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgra Łukasza Lewandowskiego wpisują się we wspomniany nurt badawczy i koncentrują się na formowaniu materiałów fotoaktywnych pokrytych grafenem, celem wykorzystania ich w fotokatalitycznej produkcji wodoru lub w procesie eliminacji wybranego zanieczyszczenia organicznego. Tematyka badawcza, której podjął się Doktorant jest aktualna, nosi znamiona badań interdyscyplinarnych, jako że jest z pogranicza wzajemnie przenikających się dyscyplin, takich jak: technologia chemiczna, inżynieria materiałowa i ochrona środowiska, i wpisuje się w trendy badań, realizowanych w renomowanych ośrodkach naukowych na świecie. Problem badawczy, który podjął się Autor recenzowanej rozprawy doktorskiej skoncentrowany jest na opracowaniu innowacyjnej metodyki preparatyki wysoce aktywnych i stabilnych fotokatalizatorów dodatkowo modyfikowanych grafenem, ich oceny fizykochemicznej oraz weryfikacji możliwości aplikacyjnych. Założył wykorzystanie do tego skalowanych metod syntezy, obejmujących chemiczne osadzania z fazy gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym oraz rozpylanie plazmowe. Wprowadzenie grafenu na etapie formowania materiałów półprzewodnikowych wspomnianymi metodami miało na celu uzyskanie nowego indywidualnego chemicznego, które powinno charakteryzować się określonymi właściwościami fizykochemicznymi, zwiększoną aktywnością i stabilnością fotokatalityczną, będących następstwem synergicznego oddziaływania i interakcji międzyfazowej pomiędzy komponentami.

Przedłożona do recenzji dysertacja jest napisana w języku angielskim. Całość stanowi 96 stron maszynopisu. Układ rozprawy doktorskiej jest klasyczny i został podzielony na 13 części. Dysertacja rozpoczyna się od *Spisu skrótów*, a kolejną jej częścią jest *Streszczenie* (napisane w języku angielski i polskim). Następnie Autor pracy przechodzi do *Celu i zakresu badań*, uzasadniając wybór tematyki badawczej oraz wskazując jej istotne znaczenie w aspekcie projektowania innowacyjnych materiałów fotokatalitycznych. *Przegląd literaturowy* przedstawiono na 25 stronach, i oparto go o 155 pozycji bibliograficznych. Kolejną część pracy stanowi *Część doświadczalna* (8 stron). Następnie znaleźć można rozdział dotyczący *Uzyskanych rezultatów badań* wraz z ich dyskusją

(35 stron). Na końcu zamieszczono *Wnioski, Podziękowania, Spis literatury* (213 pozycji bibliograficznych) oraz *Dorobek naukowy*.

W *Części teoretycznej* Autor rozprawy wprowadza czytającego w tematykę prezentowanych zagadnień badawczych. Swoje rozważania rozpoczyna od informacji dotyczących globalnego zapotrzebowania na energię oraz nieuchronnego wyczerpywania się paliw kopalnych i innych nieodnawialnych źródeł energii, czego konsekwencją jest poszukiwanie alternatywnych, tzw. „zielonych technologii” pozyskiwania energii (elektrownie wodne czy wiatrowe, fotowoltaiczne panele słoneczne). Doktorant wskazuje na duży potencjał tzw. odnawialnych źródeł energii, podkreślając jednocześnie pewne ograniczenia tych rozwiązań, takie jak: problem z magazynowaniem nadmiaru wytworzonej energii, zależność od warunków zewnętrznych czy geograficznych. W dalszych rozważaniach Autor pracy wskazuje na duży potencjał procesu fotokatalizy, który pozwala na bezpośrednie wykorzystanie światła czy to w procesie degradacji różnego rodzaju zanieczyszczeń, zwalczania bakterii i wirusów, czy w procesach wytwarzania wodoru. Doktorant podkreśla również, że w chwili obecnej fotokataliza jest w fazie badań laboratoryjnych, ale coraz częściej pojawiają się pierwsze próby półprzemysłowego czy przemysłowego jej zastosowania. W kolejnej części studium literaturowego Doktorant dokonał krótkiej charakterystyki fotokatalizatorów, wskazując ich potencjalne zastosowania. Autor dysertacji podkreślił również, że w ostatnich latach obserwuje się rosnącą ilość badań naukowych, które koncentrują się na poprawie stabilności, wydajności oraz światłoczułości popularnie wykorzystywanych fotokatalizatorów. Wśród powszechnie stosowanych strategii wskazuje proces domieszkowania heteroatomami, syntezę cząstek o określonej morfologii, modyfikację powierzchni fotokatalizatorów za pomocą tzw. kokatalizatorów, takich jak: metale, kropki kwantowe, struktury nanowęglowe czy sensybilizowanie barwnikami. Doktorant podkreśla, że jednym z potencjalnych rozwiązań, które może pozwolić na wytworzenie fotokatalizatorów o lepszych właściwościach fotokatalitycznych, jest proces modyfikacji materiałów fotoaktywnych grafenem. Kolejne rozważania teoretyczne, poruszane w dysertacji, dotyczą zagadnień związanych z fotokatalityczną produkcją wodoru czy eliminacją zanieczyszczeń. Część teoretyczną Doktorant kończy przeglądem literaturowym wskazującym na aktualny stan wiedzy oraz trendy w wytwarzaniu fotokatalizatorów zawierających materiał półprzewodnikowy oraz materiał węglowy, taki jak np. grafen, tlenek grafenu czy jego zredukowaną formę. Autor pracy stwierdza, że 80% spośród przejranych publikacji skoncentrowanych było na wykorzystaniu fotokatalizatorów modyfikowanych grafenem w oczyszczaniu wody z modelowych zanieczyszczeń (barwników organicznych oraz węglowodorów), 15% przejranych publikacji uwzględniało skalowanie procesu, 16% zwracało uwagę na toksyczność stosowanych fotokatalizatorów, a tylko 6% uwzględniało oba wyżej wspomniane zagadnienia. Doktorant podkreśla, że obecnie widoczny jest brak wytycznych dotyczących projektowania oraz otrzymywania bezpiecznych dla środowiska fotokatalizatorów na skalę przemysłową, a większość publikacji koncentruje się na wykorzystaniu metody hydrotermalnej do wytwarzania materiałów fotoaktywnych modyfikowanych grafenem w postaci arkuszy lub nanoarkuszy. Biorąc pod uwagę aspekt półprzemysłowego lub przemysłowego zastosowania procesu fotokatalizy mgr Łukasz Lewandowski wskazuje, że zasadnym wydaje się wykorzystanie

alternatywnych metod pozyskiwania fotokatalizatorów, uwzględniając zwłaszcza ich łatwe skalowanie oraz zastosowanie Słońca jako źródła światła.

W Części doświadczalnej Autor zawarł informacje dotyczące zagadnień badawczych, które skoncentrowane były na opracowaniu innowacyjnych, skalowanych metod (chemiczne osadzania z fazy gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym oraz rozpylanie plazmowe) pozyskania materiałów fotoaktywnych modyfikowanych grafenem. Następnie opisał wykorzystane odczynniki oraz innowacyjną metodykę syntezy materiałów fotoaktywnych, która została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP dnia 29.08.2019 r. jako wynalazek o numerze P.430994 nt. „Sposób wytwarzania warstw węglowych zawierających grafen na nanocząstkach, zwłaszcza kropkach kwantowych, zawierających co najmniej jeden materiał półprzewodnikowy, oraz naczynie reakcyjne do wytwarzania warstw węglowych zawierających grafen na nanocząstkach zawierających co najmniej jeden materiał półprzewodnikowy, zwłaszcza tlenkach metali i materiałach kompozytowych”. Doktorant w tej części pracy przybliżył również metody badawcze i techniki pomiarowe, które zostały wykorzystane do charakterystyki fizykochemicznej zsyntezowanych materiałów i oceny ich właściwości fotokatalitycznych.

Nadrzędnym celem recenzowanej dysertacji była synteza materiałów fotoaktywnych (TiO_2/Cu i Ag_3PO_4) wykorzystując grafen w charakterze domieszki. Do osiągnięcia założonego celu Doktorant zdefiniował szczegółowe zadania badawcze:

- ✓ opracowanie innowacyjnej metodyki syntezy materiałów fotoaktywnych TiO_2/Cu /grafen metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym;
- ✓ określenie wpływu parametrów syntezy w/w materiałów i grubości powłoki grafenowej na właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne materiału półprzewodnikowego w zakresie wydzielania wodoru w procesie fotokonwersji wody;
- ✓ opracowanie metodyki syntezy układów Ag_3PO_4 /grafen z wykorzystaniem założeń metody rozpylania plazmowego;
- ✓ określenie korelacji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi, a aktywnością fotokatalityczną układów Ag_3PO_4 /grafen.

W pierwszym etapie prac eksperymentalnych Doktorant skupił się na syntezie materiałów fotoaktywnych TiO_2/Cu /grafen metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym. Autor dysertacji podjął się oceny jak temperatura oraz czas prowadzonej syntezy wpływają na morfologię, strukturę krystaliczną oraz wykazywaną aktywność fotokatalityczną w procesie wytwarzania wodoru. Przeprowadzone obserwacje uzyskanych materiałów z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego dowiodły, że zwiększenie temperatury syntezy przyczynia się do otrzymania produktów o większej średnicy cząstek, które charakteryzują się znaczną tendencją do aglomeracji. Dodatkowo, obserwacje z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziły skuteczne zakotwiczenie grafenu na powierzchni materiału półprzewodnikowego. Natomiast analiza widm ze spektroskopii Ramanowskiej pozwoliła potwierdzić obecność grafenu w strukturze syntezowanych materiałów fotoaktywnych. Ponadto, korzystając z obrazów z transmisyjnego mikroskopu elektronowego Autor pracy podjął się oszacowania grubości warstwy grafenowej oraz średnicy cząstek miedzi w wytworzonych materiałach fotoaktywnych. Na podstawie dokonanych szacunków, nie udało się Doktorantowi określić jednoznacznych zależności

między temperaturą i czasem prowadzonej syntezy a wielkością cząstek miedzi czy grubością warstwy grafenowej w wytwarzanym materiale fotoaktywnym. Analiza rezultatów badań rentgenowskich dla wybranych materiałów $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{grafen}$ nie wykazała istotnego wpływu temperatury i czasu syntezy w/w układów na formowaną strukturę krystaliczną. Autor pracy zaobserwował, że synteza prowadzona w temperaturze $850\text{ }^\circ\text{C}$ prowadzi do całkowitej transformacji fazowej anatazu w rutil. Interpretacja rezultatów badań aktywności fotokatalitycznej wytworzonych materiałów jednoznacznie wykazała, że niższa temperatura syntezy ($500\text{ }^\circ\text{C}$) prowadzi do otrzymania układów, które odznaczają się wyższą fotoaktywnością oraz fotostabilnością w procesie fotokatalitycznego wydzielenia wodoru. Praca doktorska została wzbogacona o komputerowe modelowanie matematyczne, które pozwoliło stwierdzić, że próbki syntetyzowane w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$ lub niższej, przez co najmniej 30 sekund, wykazywały najbardziej optymalną aktywność w procesie wydzielenia wodoru.

Drugi nurt badań zrealizowany przez mgra Łukasza Lewandowskiego związany był z syntezą układów $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{grafen}$ wykorzystując do tego celu założenia metody rozpylania plazmowego. Doktorant podjął się określenia jak czas rozpylania plazmowego wpływa na właściwości wytworzonych materiałów, takie jak: morfologia, struktura krystaliczna, czy skład chemiczny. Analiza obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego pozwoliła na stwierdzenie, że synteza metodą napyłania plazmowego prowadzi do widocznej zmiany morfologii i chropowatości powierzchni wytworzonych materiałów $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{grafen}$, nie wpływając na rozmiar ich cząstek. Natomiast interpretacja obrazów z transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziła obecność grafenu, a także nanocząstek metalicznego srebra na powierzchni Ag_3PO_4 . Dodatkowo zaobserwowano, że czas rozpylania plazmowego ma istotny wpływ na morfologię grafenu. Analiza rezultatów badań rentgenowskich dowiodła, że niezależnie od czasu napyłania plazmowego uzyskano materiały o identycznej strukturze krystalicznej. Analiza przeprowadzonych testów fotokatalitycznych jednoznacznie wykazała, że czysty Ag_3PO_4 , jak również układ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{grafen}$ syntezowany w najkrótszym czasie, odznaczały się najwyższą aktywnością w fotokatalitycznej degradacji fenolu, a obecność grafenu w strukturze syntezowanych materiałów nie wpływa na mechanizm procesu fotokatalizy. Interpretacja rezultatów badań, mających na celu określenie fotostabilności wytworzonych fotokatalizatorów dowiodła, że dodatek grafenu znacznie poprawił ich stabilność. Ponadto, prowadząc reakcje fotokatalityczne w obecności wygaszaczy rodników Doktorant wskazał, że za eliminację wybranego zanieczyszczenia odpowiedzialne są rodniki ponadtlenkowe.

W mojej opinii, założony przez mgra Łukasza Lewandowskiego cel badań oraz podstawowe etapy pracy badawczej zostały poprawnie zdefiniowane. Autor dysertacji podjął również próbę określenia wpływu parametrów syntezy w/w materiałów i grubości powłoki grafenowej na właściwości fizykochemiczne, a kolejno na ich aktywność oraz stabilność fotokatalityczną. Uważam, że przedstawione wyniki pracy badawczej są interesujące, ich interpretacja jest logiczna, a założony cel badań został osiągnięty. Przedstawiony materiał doświadczalny oraz jego analiza wnoszą istotny element nowości naukowej w obecny stan wiedzy, a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał aplikacyjny.

Podjęty przez mgra Łukasza Lewandowskiego problem badawczy jest niezwykle istotny nie tylko z naukowego, ale także z praktycznego punktu widzenia. Podjęcie próby znalezienia skalowanych metod syntezy materiałów fotoaktywnych, które będą wydajne oraz bezpieczne dla środowiska, jest niezwykle istotne, biorąc pod uwagę aspekty związane z rosnącą ilością zanieczyszczeń czy kryzysem energetycznym. Dodatkowo, uzyskane rezultaty badań niewątpliwie przyczynią się do uzupełnienia istniejącego stanu wiedzy w tym aspekcie. Ponadto, wartym podkreślenia jest fakt, że mgr Łukasz Lewandowski podczas realizacji badań wspomagał się modelowaniem komputerowym, co w przyszłości powinno pozwolić na nowoczesne podejście do projektowania materiałów o zwiększonej funkcjonalności, a także na zmniejszenie kosztów badań eksperymentalnych. Doktorant, podczas realizacji badań fotokatalitycznych, wskazał również jakie rodniki biorą udział w fotodegradacji wybranego zanieczyszczenia środowiska.

W moim przekonaniu do najistotniejszych osiągnięć badawczych Doktoranta zaliczyć należy:

- ✓ opracowanie innowacyjnej metodyki syntezy materiałów fotoaktywnych TiO_2/Cu /grafen metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym i ich wykorzystanie w procesie wytwarzania wodoru metodą fotokatalizy;
- ✓ wykazanie istotnego wpływu parametrów procesowych wytwarzania układów TiO_2/Cu /grafen na wykazywaną aktywność fotokatalityczną;
- ✓ opracowanie metodyki syntezy układów Ag_3PO_4 /grafen za pomocą rozpylania plazmowego;
- ✓ wykazanie, że dodatek grafenu w przypadku fotokatalizatorów zawierających Ag_3PO_4 prowadzi do uzyskania materiałów o zdecydowanie lepszej fotokorozyjności;
- ✓ wykazanie, że metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) w reaktorze ze złożem fluidalnym oraz napyłania plazmowego mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w syntezie materiałów fotoaktywnych na skalę przemysłową.

Oceniając dorobek naukowy Pana mgra Łukasza Lewandowskiego związany z tematyką dysertacji należy wspomnieć, że jest współautorem 3 publikacji, które zostały opublikowane w czasopiśmie naukowym indeksowanym przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports*, takich jak *Materials Science in Semiconductor Processing*, *Catalysts* oraz *International Journal of Hydrogen Energy*. Publikacje te są wieloautorskie (od 6 do 9 autorów). W dwóch publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem, niestety w żadnej z prac nie jest wymieniony jako autor korespondencyjny. Sumaryczny *Impact Factor* opublikowanych prac wynosi **16,284**; a ilość punktów MEiN osiąga wartość **310** zgodnie z obowiązującym wykazem czasopism. Doktorant jest także współtwórcą 1 zgłoszenia patentowego (krajowego). Dodatkowo Pan mgr Łukasz Lewandowski jest współautorem w pięciu innych publikacjach. Na aktywność naukową mgra Łukasza Lewandowskiego składa się również jedno wystąpienie na konferencji międzynarodowej. Wartym odnotowania jest również fakt udziału Doktoranta w realizacji projektu badawczego **OPUS 12** nt. „*Mechanism of quantum dots excitation in photocatalytic reaction*” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, w ramach którego powstała oceniana rozprawa doktorska.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych. Generalnie dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie

czy stylistyczne, których znaczenie można pominąć. Niemniej jednak pozwolę sobie wspomnieć kilka z nich:

- ✓ sformułowanie w tytule pracy "*covered in graphene*" jest nieprecyzyjne i budzi pewne wątpliwości - czy mogłabym prosić o doprecyzowanie czy fotokatalizator był pokryty grafenem, czy grafen fotokatalizatorem? – jeżeli to pierwsze to wspomniane sformułowanie powinno brzmieć "*coverd with graphene*";
- ✓ str. 6 – w pkt 2 hipotezy Autor zakłada, że modyfikacja półprzewodnika grafenem może zwiększyć jego fotoaktywność poprzez zwiększenie powierzchni właściwej fotokatalizatora. Nie znalazłam w pracy informacji na temat powierzchni właściwej syntezowanych materiałów?
- ✓ rys. 1-3 – dane zaprezentowane na wykresach powinny być bardziej aktualne (rys. 1 – dane z lat 1960-2014, rys. 2 i 3 – dane z lat 2000-2020);
- ✓ rozdziały 4 i 5.1 – potraktowane są hasłowo, w moim odczuciu powinny być pominięte albo rozbudowane;
- ✓ str. 12 – pominięto pozycje literaturowe 20-22;
- ✓ rys. 5 – w opisie rysunku Autor powinien zaznaczyć, że przykładowe reakcje są charakterystyczne dla reakcji fotokonwersji wody;
- ✓ str. 28, 29-30 – powtórzenia w pracy;
- ✓ rozdział 8.1.3 i 8.2.3 – moim zdaniem opisy analizy powinny być umieszczone w jednym rozdziale, w chwili obecnej jest to powielanie tych samych treści;
- ✓ str. 34 – jak zostały dobrane warunki syntezy fotokatalizatorów (temperatura i czas) metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym;
- ✓ str. 34 – Autor pisze, że czas trwania procesu wynosił od 25 do 180 s, natomiast w tabeli 5 czas syntezy wynosił odpowiednio od 10 do 180 s;
- ✓ rozdział 8.1.2. – jaki był teoretyczny i faktyczny udział miedzi i grafenu w syntezowanych próbkach?;
- ✓ rozdział 8.2. – jaki był udział Ag_3PO_4 i grafenu w syntezowanych próbkach?;
- ✓ str. 36 – w metodyce syntezy układu Ag_3PO_4 modyfikowanego grafenem metodą rozpylania plazmowego zabrakło informacji, który z odczynników został użyty w ilości 5,68 g;
- ✓ rozdział 8.2.2. – jak zostały dobrane warunki syntezy fotokatalizatorów metodą rozpylania plazmowego?;
- ✓ rozdział 8.2.4 – brak informacji w jakim pH realizowany był proces fotokatalizy?;
- ✓ str. 41 – wzór – brak odnośnika literaturowego?;
- ✓ rys. 14 – widma Ramanowskie – dlaczego nie przedstawiono widm w szerszym zakresie, tak aby były również widoczne pasma dla pozostałych komponentów, które budowały układ kompozytowy?;
- ✓ tabela 7 – co oznaczają wartości procentowe w ostatniej kolumnie tabeli, bo zostało to pominięte?;
- ✓ rys. 17 – warto byłoby przedstawić widmo XPS dla próbki $TiO_2-Cu-500$ (czas syntezy 25 s), aby zobaczyć czy wprowadzenie grafenu przyczynia się występowania jakichkolwiek przesunięć?;

- ✓ rys. 18 i rys. 28 – w moim odczuciu warto byłoby uzupełnić uzyskane widma o wartości przerwy energetycznej uzyskanych materiałów i skorelować to z wykazywaną aktywnością fotokatalityczną?;
- ✓ rozdział 8.2.4 – dlaczego nie wykonano badań fotokatalitycznych przy różnych parametrach zmiennych (stężenie fenolu, dawka fotokatalizatora)?;
- ✓ rozdział 8.2.4 – ocenę aktywności fotokatalitycznej wytworzonych materiałów dobrze byłoby przedstawić również jako stopień mineralizacji związku organicznego poprzez wyznaczenie całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC)?.

Przedstawione powyżej uwagi i komentarze mają charakter ogólny i nie umniejszają wartości naukowej oraz poznawczej ocenianej dysertacji. W mojej ocenie Doktorant wniósł znaczący wkład w rozwój nauk chemicznych, szczególnie w zakresie preparatyki, charakterystyki i praktycznego zastosowania materiałów fotoaktywnych w procesie fotokonwersji wody prowadzącej do wydzielenia wodoru, jak również eliminacji wybranych zanieczyszczeń organicznych.

Oceniając przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską na podkreślenie zasługuje fakt, że mgr Łukasz Lewandowski przeprowadził oryginalne i interdyscyplinarne badania, które poprawnie zaplanował oraz zrealizował, a interpretacja uzyskanych wyników, forma ich przedstawienia oraz wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji dysertacja nt. „*New photocatalysts covered in graphene*”, autorstwa Pana mgra Łukasza Lewandowskiego spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i **wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Katarzyna Siwińska - Ciesielczyk

dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof.PP