

Referee's report on PhD. thesis of

Muhammad Tayyab Noman, M.Sc.

**„Stabilization of sono synthesized photocatalyst on textiles
and development of multifunctional nanocomposites “**

Professor Miroslav Černík

The presented thesis consists of 118 pages divided into 5 major chapters all including References and List of Publications. The thesis deals with preparation of TiO₂ nanoparticles, their stabilization on cotton and their characterization. Chapter 1 is an introduction to the problem, chapter 2 summarizes state of the art, chapter 3 is about used materials and methods and chapter 4 discussed results, which are afterwards summarizes in the chapter 5.

List of Abbreviation

List of abbreviation at the beginning of the thesis shows imperfections which later appears in the whole Ph.D. thesis. The list is not alphabetically arranged, trivial units (members of SI units) are evident and should not be included, “j” for joule instead of “J” is used....

Introduction

This part starts is overall description of the problem – synthesis of TiO₂ nanoparticles and their fabrication in textile. The chapter also specifies research objectives and outlines. My recommendation is, if you define the abbreviation, use it! Do not define it repeatedly.

Chapter 2

deals with overview of the current state of problem. This part is not problematic. There is enough of literature sources and up-to-date literature is used.

Chapter 3

deals with materials and methods. Here problematic parts start. Why do you repeat table like 3-2 (3-4, 3-6) if the table content is the same? What is the α value, which is not defined? Is it the standard deviation? Why do you use brackets in formulas (3, 7), where they are not needed.

Whats is source of Figure 3-5? Do photons turning?

Chapter 4

deals with results and discussions. As I understand, 3-factors CCD matrix defines experimental variables for TTIP, EG, Time (Table 3-1). TTIP has values of 4, 6 and 8, but in Fig. 4-1 and later the optimal TTIP value is 10 mL. How is it possible?

In chapter 4.1.3. the resulting NP (RNP) are formed, but why the CCD matrix table (4-2) is different from table 3-2, which defined parameters for NP formation?

Eq.8 (page 42) is statistically correct, but it has no physical meaning. It is just game with the numbers (fitting exercise) and I think Ph.D. student should be able to understand the nature of the processes and try to interpret the results based on physical phenomena.

I think, graphical interpretation of the results in Figure 4-8 is wrong. Firstly, according to above mentioned statement, the optimal value of TTIP is 10, but this value is not used here. Why? Please, tell me a value for left-bottom corner of Fig 4-8c from the measurement and compare it with value in the graph. Similarly for both right corners of Fig 4-8b. I think the differences between plotted values and real results are bigger than 10%. It is in contrast with value in the table and plotted in Fig 4-9.

Also, pls, could you calculate the Predicted value in Table 4-2 for the line 7 (8, 3, 3). Is it really 91%?

What is the unit in Table 4-4?

Washing durability chapter speaks about absorption peak at 289 nm. Figure 4-15 shows major peak at about 320 nm. Why?

Pls, could you calculate Y_1 =Incorporated TIO₂ on cotton for sample No.1 and 3 (according to eq.9) and compare it with measured values in Table 4-5? Why there are such big differences? Why there are no differences in Table 4-19 for these values?

Degradation studies. Is it based on single values only? Did you study repeated experiments to estimate experimental error?

Chapter 5

Conclusion summarizes all results of Ph.D. work. In the part, where results of NPs stabilized on cotton are recapitulated, covalent bonding of NPs on cotton is mentioned. Have you any evidence of covalent binding?

Referee remarks, question and conclusions

QUESTIONS (repetition of above mentioned questions):

1. What is the α value in tables 3-2, 3-4, 3-6? Is it standard deviation?
2. The optimal TTIP value is 10 mL. Is it inside of CCD matrix defines experimental variables for TTIP, EG, Time (Table 3-1)?
3. Have you physical interpretation of the results, not only fitting exercise?
4. Calculate the value for left-bottom corner of Fig 4-8c and compare it with value in the graph. Similarly for both right corners of Fig 4-8b.
5. Recalculate the Predicted value in Table 4-2 for line 7 (8, 3, 3). Is it 91%?
6. What are the units in Table 4-4?
7. Washing durability chapter speaks about absorption peak at 289 nm. Figure 4-15 shows major peak at about 320 nm. Why?
8. Calculate Y_1 =Incorporated TIO₂ on cotton for sample No.1 and 3 (according to eq.9) and compare it with measured values in Table 4-5?

Referee's conclusion

The presented thesis of Muhammad T. Noman has all necessary parts required for appropriate dissertation thesis. But, the thesis shows just fitting exercise of the results without effort to

physically understand the problem, influence of variables and interpret the results in bigger context. According to my opinion, there are also mistakes and errors. So, I think the quality of thesis is very disputable and the candidate should answer all question and try to convince the board about quality of his work.

So, I recommend the thesis for a defence with significant doubts.



In Liberec (Czech R.) on April 13, 2019

Professor Miroslav Černík

Oponentský posudek disertační práce.

Autor práce: *Muhammad Tayyab Noman, M.Sc.*

Název práce: *Stabilization of Sono Synthesized Photocatalyst on Textiles and Development of Multifunctional Nanocomposites.*

Předložená disertační práce se zabývá stále aktuálním fenoménem, jakým je fotokatalytický efekt nanočástic některých oxidů kovů – tomto případě oxidu titaničitého.

V rozsáhlé rešeršní části shrnul doktorand dosavadní základní poznatky o studovaném jevu. Ze 135 citovaných prací byla, až na nepatrné výjimky, podstatná většina publikována po roce 2000, což svědčí o stále aktuálnosti řešené problematiky.

V rámci experimentálních prací byla především provedena syntéza nanočástic oxidu titaničitého za vhodných podmínek. Byly získány nanočástice oxidu titaničitého v krystalové modifikaci čistého anatasu. Velikost těchto nanočástic byla cca 4 nm, pro srovnání s komerčním produktem Degussa P25, který má velikost cca 20 nm. Menší velikost syntetizovaných částic se příznivě projevila i při hodnocení jejich fotokatalytického účinku.

Bavlněná tkanina byla upravena syntetizovanými nanočásticemi dvojím způsobem. V prvním případě byla suspenze nanočástic nanесena na bavlněnou tkaninu klocovacím postupem a následně byly částice TiO_2 na tkanině fixovány působením UV záření. Ve druhém případě byla syntéza nanočástic TiO_2 provedena bezprostředně na bavlněné tkanině - nanokompozit.

Jak samotné částice, tak připravené „nanokompozity“ byly studovány řadou fyzikálních i fyzikálně-chemických metod, které potvrzují především velikost připravených nanočástic i jejich krystalovou modifikaci. Velmi zajímavá je vysoká stálost v praní s ohledem na množství nanočástic TiO_2 na vzorku připraveném dodatečným nánosem nanočástic a jejich fixací UV zářením. Zde mohly být alespoň naznačeny zmíněné možné interakce nanočástic TiO_2 s hydroxylovými skupinami celulózy.

Fotokatalytická – samočisticí - účinnost nanočástic TiO_2 byla hodnocena na roztoku methylenové modře v porovnání s komerčním produktem P25 – příznivý vliv zmenšujících se nanočástic je zjevný.

Obdobnému analytickému hodnocení i „samočisticím“ schopnostem byly podrobeny vzorky bavlny dodatečně upravení nanočásticemi TiO_2 . I v tomto případě komerční vzorek P25 vykazoval nižší účinnost.

Srovnatelných výsledků s předchozí variantou bylo dosaženo i při hodnocení „nanokompozitu“ kde byl také ověřován jeho antimikrobiální efekt vůči dvěma druhům mikroorganismů: *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*. U obou mikroorganismů byla prokázána jejich snížená viabilita na povrchu upraveném nanočásticemi TiO_2 .

Antimikrobiální účinnost by bylo možno studovat i klasickými metodami používanými v mikrobiologii. Tyto způsoby hodnocení však zcela neodpovídá předpokládanému způsobu použití textilií upravených nanočásticemi.

K práci mám některé dotazy a připomínky, které mohou být diskutovány v průběhu obhajoby.

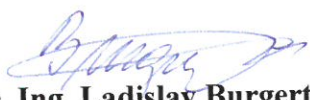
1. Bylo by možné metodu pro přípravu nanočástic TiO_2 použitou v dizertační práci po určité modifikaci použít i pro průmyslovou výrobu tohoto produktu?
2. Je reálná průmyslová výroba bavlněných tkanin (nebo tkanin z jiných materiálů, nebo netkaných textilií) dodatečně upravených nanášením nanočástic TiO_2 ?
3. Jaká je možnost degradace nosných tkanin fotokatalytickým účinkem nanesených nanočástic při dlouhodobém osvitu při aplikaci?
4. V reálných podmínkách je znečištění povrchů mnohem komplikovanější, vedle organických sloučenin (tuk, barviva) přibývají také anorganické pigmenty (saze, silikáty, uhličitany apod.).
5. Jaký je předpokládaný účinek studovaných nanočástic na lidský organismus?

Celkově je disertační práce zpracována na velmi dobré odborné i formální úrovni. Za významné pokládám tu skutečnost, že byly vyvinuty dva matematické modely pro aplikaci TiO_2 na bavlnu a pevnost v tahu bavlny po UV ozáření. Modely byly dále použity k potvrzení získaných výsledků.

Disertační práce představuje velký objem dobře provedené a vyhodnocené experimentální práce. Zajímavá je i myšlenka v započaté práci pokračovat – především ve studiu nanočástic oxidů jiných kovů a jejich nanášení a fixaci na jiné typy tkanin.

Doktorand prokázal schopnost samostatné a systematické vědecké práce, výsledky zpracovat a předložit odborné veřejnosti formou publikací i přednášek na konferencích. Základní poznatky byly publikovány v prestižních odborných časopisech s vysokým impakt faktorem (viz. Seznam publikací).

Práce splňuje všechny nároky na ni kladené, doporučuji ji k obhajobě.


doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek.

Fakulta chemicko-technologická.

Univerzita Pardubice.

Pardubice, 6. února 2019.