

prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz  
Instytut Technologii Chemicznej  
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

**Recenzja rozprawy doktorskiej „Wpływ właściwości fizykochemicznych na aktywność fotokatalityczną modyfikowanego tantalanu potasu” pani mgr inż. Anny Krukowskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Krukowskiej ma formę spójnego tematycznie zbioru trzech publikacji w czasopismach notowanych na liście Journal Citation Reports. Do zbioru artykułów doktorantka dołączyła: przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, oświadczenia współautorów o udziale w procesie badań i przygotowaniu publikacji, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz ankietę dorobku naukowego.

Trzy artykuły stanowiące osiągnięcie naukowe w myśli art. 13 ust 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki to

- **A1** A. Krukowska, M. J. Winiarski, J. Strychalska-Nowak, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Mikolajczyk, H. P. Pinto, T. Puzyn, T. Grzyb, A. Zaleska-Medynska, Rare earth ions doped  $K_2Ta_2O_6$  photocatalysts with enhanced UV-vis light activity, Appl. Catal. B, 224 (2018) 451-468 (IF 2017 = 11,698)
- **A2** A. Krukowska, G. Trykowski, M. J. Winiarski, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Mikolajczyk, H. P. Pinto, A. Zaleska-Medynska, Mono- and bimetallic nanoparticles decorated  $KTaO_3$  photocatalysts with improved Vis and UV-Vis light activity, Appl. Sur. Sci., 441 (2018) 993-1011 (IF 2017/2018 = 4,439)
- **A3** A. Krukowska, G. Trykowski, W. Lisowski, T. Klimczuk, M. J. Winiarski, A. Zaleska-Medynska, Monometallic nanoparticles decorated and rare earth ions doped

KTaO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> photocatalysts with enhanced pollutant decomposition and improved H<sub>2</sub> generation. *J. Catal.*, 364 (2018) 371-381 (IF 2017/2018 = 6,759)

Impact factor według listy Journal Citation Reports na rok wydania wszystkich publikacji jest wysoki. Waha się pomiędzy 4,439 a 11,698. 2. Sumaryczny impact factor jest natomiast równy 22,896.

Liczba autorów publikacji waha się pomiędzy 6 i 10. Jest to spowodowane zastosowaniem wielu różnych technik badawczych. Na podstawie oświadczeń o udziale w procesie badań i przygotowaniu artykułu naukowego można stwierdzić, że w każdej publikacji udział mgr inż. Anny Krukowskiej był dominujący. Świadczy o tym również jej pozycja jako pierwszego autora w każdym z artykułów.

Głównym celem naukowym rozprawy doktorskiej było wyjaśnienie wpływu właściwości fizykochemicznych na aktywność fotokatalityczną tantalanu potasu modyfikowanego jonami metali ziem rzadkich i metalami szlachetnymi w procesach usuwania zanieczyszczeń oraz produkcji wodoru. Wybór tematyki był podyktowany brakiem w literaturze światowej publikacji dotyczących tych problemów.

W ramach rozprawy doktorskiej została opracowana metoda otrzymywania nowych fotokatalizatorów na bazie tantalanu potasu o strukturze perowskitu (KTaO<sub>3</sub>) i pirochloru (K<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) o zwiększonej aktywności pod wpływem promieniowania z zakresu Vis i UV-Vis. Otrzymane materiały zostały szczegółowo scharakteryzowane wieloma metodami fizykochemicznymi (DRS UV-Vis, Spektroskopia PL, pomiar magnetyzacji metodą stałopolową, SEM, TEM, EDS, FFT, fizysołpcja N<sub>2</sub>, XRD, spektroskopia Ramana, XPS). Przeprowadzono modelowanie molekularne struktur krystalicznych tantalanu potasu, domieszkowania półprzewodnika oraz adsorpcji cząsteczek tlenu i wody. Wykonano badania fotokatalityczne związane z rozkładem zanieczyszczeń w fazie ciekłej (wodny roztwór fenolu) i gazowej (toluen) oraz produkcji wodoru.

Doktorantka wykazała w swojej pracy, że aktywność fotokatalityczna tantalanu potasu zwiększa się w wyniku domieszkowania metalem ziem rzadkich lub/ i osadzenia nanocząstek metalu szlachetnego. Stwierdziła, że takie materiały można zastosować w dezodoryzacji powietrza i uzdatnianiu wody oraz w produkcji H<sub>2</sub>, a ich efektywność fotokatalityczna zależy od właściwości fizykochemicznych. Przedstawione wyniki badań są znaczącym uzupełnieniem wiedzy na temat wpływu właściwości fizykochemicznych na aktywność fotokatalityczną modyfikowanego tantalanu potasu.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska reprezentuje bardzo wysoki poziom naukowy. Mam jednak kilka uwag do dyskusji podczas obrony pracy doktorskiej.

Materiały opisane w A1 i A2 wykazują bardzo niską powierzchnię właściwą wyznaczoną na podstawie pomiarów adsorpcji azotu. Wartości te są zgodne z również bardzo niską całkowitą objętością porów. Dziwią natomiast wartości średnie średnic porów. Wartości te w znakomitej większości są mniejsze od 2 nm (największa wartość to 2.18). Zwykle gdy mikropory są porami dominującymi obserwuje się wysoką powierzchnię właściwą i wysoką całkowitą objętość porów. Proszę o skomentowanie tak niskiej powierzchni właściwej przy jednoczesnym występowaniu głównie mikroporów. Jakie wnioski nasuwają się przy analizie kształtu izoterm adsorpcji? Czy ich przebieg wskazuje na materiały mikroporowate? Jaka metoda była stosowana do wyznaczenia średnich wartości średnic porów?

W publikacjach A1 i A2 można przeczytać, że badano rozkład wielkości porów (pore size distribution). Niestety rysunków dotyczących tych badań, ani żadnego komentarza na ten temat nie zamieszczono. Czy takie badania były rzeczywiście prowadzone? Jeśli tak to proszę o przedstawienie wyników. Rysunki przedstawiające rozkład wielkości porów ułatwią być może wyjaśnienie problemu niskiej powierzchni właściwej przy dużym udziale mikroporów.

W publikacji A1 wyznaczono wielkość krystalitów metodą Scherrera. Ich wartości wahają się od 550 – 4800 nm. Podawany w podręcznikach rozmiar krystalitów jaki można wyznaczyć posługując się tą metodą wynosi maksymalnie 100 nm. Zgodzę się, że obecnie można z dobrą dokładnością mierzyć znacznie mniejsze szerokości pików w połowie wysokości niż kiedyś. Granicę 100 nm można więc podnieść. Jednakże z całą pewnością nie można użyć tej metody dla krystalitów o rozmiarze powyżej 1000 nm. Przy tak wąskich pikach często po odjęciu tzw. poprawki aparaturowej uzyskuje się wartości ujemne, co jasno wskazuje na brak możliwości zastosowania tej metody. W tym przypadku szczęśliwym trafem uzyskano wartości dodatnie. Ponieważ poprawkę aparaturową można wyznaczyć w różny sposób proszę też o wyjaśnienie która metoda została zastosowana w badaniach. Aby można było rozstrzygnąć do jakiej wartości rozmiaru krystalitów metoda Scherrera daje w tym przypadku miarodajne wyniki proponuję wykonać kilkakrotne pomiary XRD dla kilku próbek (najlepiej dwóch skrajnych i kilku ze środka przedziału rozmiaru krystalitów) i wyznaczyć odchylenie standardowe. Wartość odchylenia standardowego wskaże, gdzie leży granica maksymalnego rozmiaru krystalitów w tych pomiarach oraz pozwoli na stwierdzenie kiedy można mówić, że wartość ta się zmienia. Zabrakło też informacji, na podstawie których pików wyznaczono wielkość krystalitów.

W publikacji A1 w tabeli 2 przedstawiono rozmiar krystalitów (crystallite size) wyznaczony metodą Scherrera, a w opisie używane jest określenie rozmiar cząstek (particle size). Nie są to jednak synonimy. Proszę wyjaśnić różnicę między tymi dwoma pojęciami.

Należy podkreślić, że mgr inż. Anna Krukowska jest autorką pomysłu naukowego w każdej publikacji. Zaplanowała badania i wiele z nich wykonała samodzielnie, jednakże oczywistym jest, że zastosowanie tak wielu technik badawczych wymagało współpracy z innymi badaczami – specjalistami w danych technikach. Doktorantka w sposób znaczący brała udział w opracowaniu wyników badań, również tych, których sama nie wykonywała. Do niej też należała w przeważającej części analiza i dyskusja wyników. Działalność naukowa Doktorantki nie ogranicza się tylko do trzech publikacji przedstawionych jako rozprawa doktorska. Jest ona ponadto współautorką czterech publikacji, z których trzy posiadają IF większy od 7. Swoje badania prezentowała również na licznych konferencjach.

Za najważniejsze osiągnięcia i dokonania mgr inż. Anny Krukowskiej uważam:

- wykazanie, że w wyniku modyfikacji tantalanu potasu metalem ziem rzadkich lub/ i osadzenia nanocząstek metalu szlachetnego, kontroluje się jego właściwości fizykochemiczne, a co za tym idzie również aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji zanieczyszczeń organicznych oraz generowania H<sub>2</sub>,
- zaproponowanie mechanizmów wzbudzenia modyfikowanego tantalanu potasu w zależności od warunków reakcji fotokatalitycznej,
- zwiększenie hamowania rekombinacji par elektron-dziura w wyniku modyfikacji
- zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji fenolu, reakcji dekompozycji toluenu oraz generowania H<sub>2</sub> pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis i nieznaczne zwiększenie fotoaktywności utleniania fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu Vis w przypadku domieszkowania K<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> metalami ziem rzadkich,
- zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji fenolu i reakcji dekompozycji toluenu pod wpływem promieniowania z zakresu Vis oraz generowania H<sub>2</sub> pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis w przypadku fotodepozycji metali szlachetnych w postaci nanocząstek monometalicznych lub bimetalicznych na powierzchni KTaO<sub>3</sub>,
- wystąpienie synergistycznego efektu pomiędzy nanocząstkami metali szlachetnych a jonami metali ziem rzadkich zwiększającego aktywność fotokatalityczną KTaO<sub>3</sub> i K<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> w reakcji degradacji fenolu i reakcji dekompozycji toluenu pod wpływem promieniowania z zakresu Vis oraz w reakcji generowania H<sub>2</sub> pod wpływem promieniowania UV-Vis

Podsumowując pragnę stwierdzić, że pani mgr inż. Anna Krukowska w ramach pracy doktorskiej zajmowała się bardzo ciekawą tematyką wymagającą szerokiej wiedzy i znajomości wielu technik badawczych. Jej prace zakończyły się sukcesem o czym świadczą trzy artykuły naukowe opublikowane w czasopismach o bardzo wysokim współczynniku IF. Efekty badań Doktorantki zawierają wiele nowości naukowych i wnoszą znaczący wkład w rozwój rozwiązań konkretnych problemów naukowych. Mają także znaczenie aplikacyjne.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Krukowskiej spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr inż. Anny Krukowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W związku z wysokim poziomem rozprawy doktorskiej, jakością wykonanych badań oraz elementami nowości naukowej wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy mgr inż. Anny Krukowskiej

