



dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
tel. +48 58 347 23 29
email: agnpladz@pg.edu.pl

Gdańsk, 27.11.2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Krukowskiej zatytułowanej „Wpływ właściwości fizykochemicznych na aktywność fotokatalityczną modyfikowanego tantalanu potasu” wykonanej w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierownictwem naukowym prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej

Populacja ludzkości rośnie, a z nią rośnie też zapotrzebowanie na chociażby energię elektryczną, paliwa transportowe, żywność, lekarstwa. Niestety, ma to swoje wymierne odzwierciedlenie w zastraszająco rosnącym stopniu zanieczyszczenia środowiska. Dlatego też, jednym z intensywnie rozwijanych kierunków badań naukowych jest opracowywanie nowych i wydajnych technologii przyjaznych środowisku, pozwalających na usuwanie zanieczyszczeń w nim obecnych. Technologie degradacji zanieczyszczeń oparte na procesach fotokatalitycznych z wykorzystaniem materiałów półprzewodnikowych wręcz idealnie wpisują się w ten obszar, zresztą zostały one zapoczątkowane już w latach 80-tych XX wieku i za ich prekursorów uważa się Fujishimę i Hondę, którzy jako pierwsi wykazali fotokatalityczne właściwości TiO_2 .

Badania te są dalej intensywnie rozwijane i w głównej mierze dotyczą poszukiwania wydajnych, trwałych i nietoksycznych fotokatalizatorów. W ten obszar wpisują się również badania prowadzone przez Panią mgr Annę Krukowską, a dotyczą one otrzymywania nowych fotokatalizatorów na bazie tantalanu potasu o strukturze perowskitu KTaO_3 i pirochloru $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$. Pani mgr Anna Krukowska opisała wyniki swoich badań w postaci obszernego komentarza do trzech publikacji, stanowiących podstawę Jej dysertacji doktorskiej, a których jest pierwszym autorem. Publikacje ukazały się w czasopismach z listy filadelfijskiej i są to: *Applied Catalysis B: Environmental* (IF₂₀₁₇ 11,698), *Applied Surface Science*, (IF₂₀₁₇ 4,439) i *Journal of Catalysis* (IF₂₀₁₇ 6,759) o sumarycznym czynniku wpływu (Impact Factor) równym 22,896 co należy podkreślić, że jest wynikiem imponującym jak na pracę doktorską, a sama ranga tych czasopism dowodzi w jak aktualny obszar wpisują się badania prowadzone przez Doktorantkę. Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej były dodatkowo dwukrotnie finansowane ze środków w ramach Badań Naukowych Służących Rozwojowi Młodych Naukowców oraz Uczestników Studiów Doktoranckich Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (MBN 538-8625-B050-15 i BMN 538-8625-B050-16).



Materiał badawczy opracowany w postaci trzech publikacji został już zrecenzowany na etapie zatwierdzania publikacji do druku, dlatego też, w swojej recenzji skupię się na zrecenzowaniu komentarza, który Doktorantka napisała samodzielnie.

Układ przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej jest klasyczny: składa się z 55 stron i obejmuje wykaz skrótów i symboli zarówno w j. angielskim jak i polskim, zwięzłe wprowadzenie (6 stron), cel i zakres pracy (3 strony), stosowaną metodykę badań (2 strony), omówienie wyników badań (25 stron), wnioski (3 strony) i spis literatury (85 pozycji). Rozprawa zakończona jest zestawem oświadczeń wszystkich współautorów publikacji stanowiących podstawę rozprawy, zawierających informacje o wkładzie poszczególnych osób w ich opracowanie. Strona edytorska rozprawy jest bardzo ascetyczna, napisana poprawnym językiem polskim z poprawnie stosowaną nomenklaturą. W tekście rozprawy znajdziemy liczne odesłania do rysunków i tabel obecnych w kolejno omawianych publikacjach, a literaturowa jest cytowana poprawnie.

Część literaturowa zawarta jest na 6-ciu stronach, na których Doktorantka prezentuje stan wiedzy dotyczącej fotokatalizatorów opartych na tantalanie potasu, kierunków ich modyfikacji i obszary ich wykorzystania. Autorka zacytowała w tej części 43 prace opublikowane w latach ostatnich i w większości są to prace z listy filadelfijskiej. Choć ta część pracy jest napisana zwięzłe i zrozumiale, to w moim odczuciu brakuje jednak odpowiedniego tła literaturowego, pozwalającego w pełni uzasadnić wybór tantalanu potasu do badań i zaplanowanych modyfikacji.

Następna część rozprawy to rozdział, w którym Doktorantka prezentuje cel i zakres pracy doktorskiej. Zamiarem Doktorantki było:

- otrzymanie nowych fotokatalizatorów opartych na tantalanie potasu domieszkowanym metalami ziem rzadkich i metalami szlachetnymi, a także
- określenie ich budowy strukturalnej i właściwości fizykochemicznych oraz
- wyjaśnienie wpływu rodzaju domieszkowania na właściwości fizykochemiczne, a co za tym idzie na aktywność fotokatalityczną otrzymanych fotokatalizatorów i ich stabilność w reakcjach degradacji modelowych zanieczyszczeń i generowania H₂.

Ten fragment rozprawy doktorskiej jest szczegółowo opisany ze wskazaniem części, które realizowane były przez samą Doktorantkę, a należały do tego: pomysł naukowy, preparatyka potencjalnych fotokatalizatorów i przeprowadzenie dla nich analizy DRS UV-Vis, PL, wykonanie pomiarów powierzchni właściwej BET, badanie aktywności i stabilności fotokatalitycznej. Do zadań Doktorantki należała również analiza otrzymanych wyników i na tej podstawie podjęcie próby wyjaśnienia mechanizmu wzbudzenia fotokatalizatorów. Na tym rola Doktorantki się nie kończyła, ponieważ, jak zaznacza sama Autorka, miała Ona znaczący udział w opracowywaniu pozostałych wyników badań przeprowadzonych przez współautorów publikacji, a dotyczących badań przy użyciu XPS, SEM, TEM, EDS, FFT, spektroskopii Ramana.



Kolejna część komentarza prezentuje zastosowane metody badawcze, do których należały zarówno metody spektroskopowe, mikroskopowe, magnetyczne, a także metody obliczeniowe. Wszystkie informacje zarówno z warunkami preparatyki fotokatalizatorów i opisem trzech układów do pomiaru degradacji modelowego zanieczyszczenia w fazie wodnej, fazie gazowej i generowania H_2 zostały zwięźle podane w postaci trzech tabel.

Rozdział OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ I DYSKUSJA jest podzielony na trzy główne części – tyle ile jest publikacji autorstwa Doktorantki. Każda część ma podobny układ i składa się z syntetycznego opisu przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników. Każdy z takich podrozdziałów zakończony jest krótkim podsumowaniem najważniejszych osiągnięć danej części badań. Należy przyznać, że Doktorantka umiejętnie prezentuje bogactwo wyników, odsyłając czytającego w odpowiednim momencie do konkretnych rysunków i tabel zamieszczonych w danej publikacji. W tej części jednak Autorka nie uchroniła się od pewnych skrótów myślowych, o których wspomnę w dalszej części recenzji.

Podrozdział 4.1. dotyczy opisu wyników badań opublikowanych w pracy A. Krukowska, M. J. Winiarski, J. Strychalska-Nowak, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Mikołajczyk, 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, *Applied Catalysis B, Environmental*, 224 (2018) 451-468. Ta część badań opisuje właściwości fizykochemiczne próbek tantalanu potasu o budowie pirochloru domieszkowanego pięcioma metalami ziem rzadkich jak Y, Yb, Ho, Pr i Er dodawanych w różnych ilościach molowych. Warto tutaj wspomnieć, że wśród 12 prac wyświetlanych przez bazę Scopus, a dotyczących zastosowania $Ka_2Ta_2O_6$ w procesach fotokatalitycznego rozszczepiania wody i usuwania zanieczyszczeń organicznych jedynie praca Pani mgr Krukowskiej opisuje jaki wpływ na jego fotokatalityczne właściwości ma domieszkowanie metalami ziem rzadkich. Brakuje mi w tej części krótkiego uzasadnienia dlaczego akurat te metale zostały wybrane do badań.

Wśród otrzymanych fotokatalizatorów najwyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji utleniania fenolu przy naświetlaniu światłem z zakresu UV-Vis wykazał 2mol%Er- $K_2Ta_2O_6$ (33%), a w reakcjach generowania H_2 10mol% Er- $K_2Ta_2O_6$ (15,40 $\mu\text{mol}/\text{min}$), zaś zastosowanie domieszki Pr było korzystniejsze w reakcjach dekompozycji toluenu - największą wydajność uzyskano dla 2mol% Pr- $K_2Ta_2O_6$ (45% w 1 cyklu). Poszczególne aktywności fotokatalizatorów Doktorantka próbuje uzasadnić ich budową strukturalną, miejscem wbudowania się domieszek i w tym celu posługuje się symulacjami teoretycznymi opartymi na strukturach elektronowych i cząstkowych gęstości stanów elektronowych (PDOS), proponuje też mechanizm degradacji zanieczyszczeń organicznych z użyciem tej grupy katalizatorów.

Wyniki badań opisane w kolejnej publikacji A. Krukowska, G. Trykowski, M. J. Winiarski, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Mikołajczyk, H. P. Pinto, A. Zaleska-Medynska, Mono- and bimetallic nanoparticles decorated $KTaO_3$ photocatalysts with improved Vis and



UV-Vis light activity, *Applied Surface Science* 441 (2018) 993-1011 i w podrozdziale 4.2. dotyczyły kolejnej serii nowych fotokatalizatorów opartych tym razem na KTaO_3 o strukturze perowskitu modyfikowanych mono- i bimetalicznymi nanocząstkami wybranych metali szlachetnych. Przeprowadzone badania pozwoliły zauważyć, że tym razem domieszkowanie metalami szlachetnymi nie wpłynęło na zmianę struktury krystalicznej samego perowskitu KTaO_3 , a pozwoliło na otrzymanie struktur typu otoczka-rdzeń i stop. W tej części Autorka sugeruje też, że metoda osadzania nanocząstek bezpośrednio wpływa na właściwości fotokatalityczne otrzymanych domieszek. Aktywności otrzymanych fotokatalizatorów w degradacji fenolu i toluenu są z grubsza porównywalne z aktywnościami fotokatalizatorów domieszkowanych Er i Pr, ale za to wykazywały zdecydowanie większą aktywność w generowaniu H_2 . Najlepsze wyniki uzyskano dla fotokatalizatora $0.5 \text{ Au}/1.5\text{Pt-KTaO}_3_{\text{both}}$ ($76,53 \mu\text{mol}/\text{min}$).

Podrozdział 4.3. to wyniki opisane w publikacji A. Krukowska, G. Trykowski, W. Lisowski, T. Klimczuk, M. J. Winiarski, A. Zaleska-Medynska, Monometallic nanoparticles decorated and rare earth ions doped $\text{KTaO}_3/\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ photocatalysts with enhanced pollutant decomposition and improved H_2 generation, *Journal of Catalysis*, 364 (2018) 371-381. W ramach tej części badań Doktorantka otrzymała kolejną partię fotokatalizatorów z wykorzystaniem wybranych metali ziem rzadkich (Er, Pr) i nanocząstek wybranych metali szlachetnych (Au, Pt i Rh). Wybór poszczególnych metali wynikał z analizy wyników uzyskanych wcześniej, a wybrano te, dla których w poprzednich doświadczeniach otrzymano najlepsze aktywności fotokatalityczne. Najważniejszym, moim zdaniem, osiągnięciem w tej części badań było otrzymanie fotokatalizatora o najwyższej aktywności w reakcjach generowania wodoru ($\text{Pt}/\text{Pr-K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ $93,16 \mu\text{mol}/\text{min}$).

Ostatni rozdział rozprawy doktorskiej to WNIOSKI, które są tak naprawdę ponownym podsumowaniem wyników uzyskanych na poszczególnych etapach badań. Uważam, że w tym rozdziale Doktorantka powinna dokonać ogólnego podsumowania przeprowadzonych badań, wyciągnąć wnioski końcowe, a nie powtarzać tych samych spostrzeżeń z podrozdziałów wcześniejszych. Tym bardziej nie jest to miejsce na podawanie informacji typu wartości pików absorpcji dla jonów erbu, co ma miejsce na stronie 47. W tej części rozprawy oczekiwałabym od Autorki wskazania, co według Niej jest największym osiągnięciem Jej pracy, co wpływa najmocniej na fotostabilność otrzymanych fotokatalizatorów i w jakich Jej zdaniem kierunkach powinny podążać przyszłe badania.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy, uważam, że istotnym osiągnięciem Pani mgr Anny Krukowskiej jest opracowanie metod otrzymywania nowych modyfikowanych fotokatalizatorów opartych na tantalanie potasu domieszkowanego metalami ziem rzadkich lub/i metalami szlachetnymi i określenie ich właściwości fizykochemicznych w aspekcie zastosowania ich w procesach fotokatalitycznego oczyszczania zanieczyszczeń i generowania H_2 , a także zaproponowanie mechanizmów przebiegu tych reakcji. Wyciągnięcie tak licznych



i ważnych wniosków nie byłoby możliwe bez zastosowania tak szerokiej gamy technik badawczych, a było to możliwe dzięki wypracowanej już w zespole naukowym Pani prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej współpracy z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi.

Tu następuje też moment, kiedy z obowiązku recenzenta powinien wypunktować błędy stylistyczne, literowe i interpunkcyjne czy też inne niedociągnięcia obecne w tekście rozprawy doktorskiej. Dążę jednak od razu z wyjaśnieniem, że takowych w tekście jest niewiele i pozwolę sobie wymienić niektóre z nich poniżej:

1. str. 12 – Autorka pisze „o strukturze perowskitu (KTO_3)” – podejrzewam, że chodziło raczej o $KTaO_3$
2. str. 13 – zdanie „Lantanowce pomimo nie do końca obsadzonej powłoki 4f” w moim odczuciu powinno raczej brzmieć „Lantanowce pomimo niecałkowicie zapełnionej powłoki 4f”
3. str. 21 – zdanie „Tantalum potasu poddano modyfikacji struktury polegającej...” lepiej, gdyby brzmiało „Strukturę tantalanu potasu poddano modyfikacji polegającej...”
4. w tym miejscu chciałabym wskazać na trochę nieudolną próbę wyjaśnienia wpływu dodatku jonów Cu^{2+} na spadek stopnia degradacji fenolu w badaniu fotoaktywności $0.5Au/1.5Pt-KTaO_3$ (str. 38-39), co bardzo dobrze jest wyjaśnione już w samej publikacji (A2).
5. str. 41 – Autorka pisze „orbitalami tantalanu” – czy chodzi o orbitale tantalu?
6. str. 48 – chyba z pośpiechu pierwiastek Itr (Y) został zaliczony w poczet lantanowców.

Pytania jakie chciałabym skierować do Doktorantki są następujące:

1. str. 33 – Dlaczego zastosowano $K_2Ta_2O_6$ jako odnośnik, a nie $KTaO_3$?
2. str. 37 i str. 45 – Uwaga dotyczy tego samego stwierdzenia, w którym Autorka wskazuje na „względnie dobrą długotrwałą stabilność” katalizatorów $2.0 Rh-KTaO_3$ (str. 37) i $Pt/Pr-K_2Ta_2O_6$ (str. 45), ale co to oznacza dokładnie? Co pozwoliło wyciągnąć taki wniosek?
3. Tego samego dotyczy stwierdzenia na str. 28, gdzie Autorka pisze: „Fotostabilność próbek $10mol\% Er-K_2Ta_2O_6$ zmierzona w trzech kolejnych pomiarach ilości wydzielanego H_2 wskazuje na możliwość ponownego użycia fotokatalizatora” – czy Doktorantka mogłaby uzasadnić to konkretnymi danymi? Na jakiej podstawie takie wnioski zostały wyciągnięte.

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny i nie obniżają walorów tej rozprawy uważam, że postawiony przez Doktorantkę cel pracy został przez Nią osiągnięty. Stwierdzam też, że przedstawiona mi do recenzji praca całkowicie spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. 2003 r. numer 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) o tytułach i stopniach w zakresie sztuki, dlatego przedkładam wniosek Wysokiej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu



Gdańskiego o dopuszczenie mgr Anny Krukowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zwracam się też do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Anny Krukowskiej. Podstawą powyższego wniosku jest wysoki poziom naukowy rozprawy, bogactwo uzyskanych wyników i spostrzeżeń ważnych naukowo, które stanowią istotny wkład w rozwój badań dotyczących poszukiwania trwałych i wydajnych fotokatalizatorów. Potwierdzeniem tego jest fakt, że wyniki uzyskane przez Doktorantkę zostały opublikowane w trzech artykułach w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF równym 22,896 i we wszystkich tych publikacjach Pani mgr Anna Krukowska jest pierwszym autorem. Zresztą cały dorobek Pani mgr Anny Krukowskiej jest imponujący jak na Doktorantkę i obejmuje 7 publikacji o sumarycznym IF = 47,481. Doktorantka prezentowała też swoje badania na 15 konferencjach zarówno krajowych jak i międzynarodowych, odbyła dwumiesięczny staż naukowy w National Institute for Environmental Studies, Tsukuba w Japonii, była też kierownikiem w dwóch i wykonawcą w trzech w grantach naukowych, finansowanych przez NCN, 7 Program Ramowy Unii Europejskiej, Program Polsko-Norweskiej Współpracy Badawczej i w ramach wspomnianego już na początku recenzji programu BMN. W tym miejscu pragnę wyrazić moje uznanie dla wszystkich osiągnięć Doktorantki i dla osiągnięć uzyskanych w ramach pracy doktorskiej. Realizacja tak szeroko prowadzonych i zaprezentowanych w rozprawie badań wskazuje na pomysłowość Doktorantki, znajomość wielu technik doświadczalnych i umiejętność wyciągania wniosków z uzyskanych wyników, co jednoznacznie podkreśla Jej naukową dojrzałość.