



**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Kapusty-Kołodziej
pt. „Badanie procesu syntezy nanoporowatego tlenku tytanu (TiO_2) na drodze
elektrochemicznego utleniania w aspekcie jego wykorzystania jako potencjalnego
materiału o aktywności fotoelektrokatalitycznej”**

Praca doktorska Pani mgr Joanny Kapusty-Kołodziej zatytułowana jak wyżej, powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii w Zespole Elektrochemii, gdzie Autorka jest zatrudniona. Promotorem pracy jest Pan Profesor dr hab. Grzegorz D. Sulka.

Tematyka badań wpisuje się w nieprzerwanie rosnące zapotrzebowania na nowe materiały elektrodowe, aktywne w procesach fotokatalizy. Procesy fotoanodowe ditlenku tytanu są szeroko opisane i choć od czasu odkrycia zjawiska fotolizy wody z udziałem elektrody z monokryształu TiO_2 (*Akia Fujishima i Kenichi Honda, 1971*) minęło pół wieku, zainteresowanie tym obszarem zagadnień w zakresie podstawowym i aplikacyjnym nie maleje.

Obecnie, w dobie obserwowanych znaczących postępów nanotechnologii, szczególnie duże nadzieje wiązane są z rozwiązaniami z tego obszaru. Nanorurki TiO_2 , po raz pierwszy zasygnalizowane w pracy T. Kasuga et al. *Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing* z 1999 r., są tematem ponad 20 tys. publikacji z czego ponad 2,3 tys. powstało w Chińskiej Akademii Nauk. W Europie najaktywniejszym ośrodkiem zajmującym się strukturami 2-D TiO_2 jest Uniwersytet Uniwersytet Fryderyka i Aleksandra w Erlangen i Norymberdze (387 prac na dzień 20 08. 2019). Wśród obecnie podnoszonych zagadnień dotyczących fotokatalitycznych właściwości struktur 2-D TiO_2 na czoło listy tzw. „hot papers” w bazie WOS wysuwa się fotoredukcja CO_2 na fotokatodzie. Rola aplikacyjna porowatych struktur tlenkowych tytanu jest znaczna również w innych aplikacjach takich jak uwalnianie leków *in vivo*, czy tworzenie warunków sprzyjających funkcjonowaniu osteoblastów w procesie adaptacji implantów tytanowych w ciele pacjenta.

Doktorat Pani mgr Joanny Kapusty-Kołodziej dotyczy opracowania sposobu przygotowania warstw uporządkowanych nanorurek ditlenku tytanu na drodze utleniania elektrochemicznego tytanu w taki sposób, aby zwiększyć fotoaktywność nanomateriału. Kluczowym jest rygorystyczne kontrolowanie morfologii wytwarzanych warstw. Praca powstała w wyniku realizacji dwóch projektów: kierowanego przez prof. G.D. Sulkę nr NN204 213340 (2011-2014) „*Nanoporowaty ditlenek tytanu: synteza na drodze anodyzacji i właściwości fotoelektrochemiczne*” oraz projektu Preludium „*Nanoporowaty ditlenek tytanu 3D otrzymywany na drodze anodyzacji jako obiecujący materiał na fotoelektrody*” kierowanego przez mgr Joannę Kapustę-Kołodziej (2014-2018).

Rozprawa liczy 94 strony numerowane poprzedzające główną część w formie zbioru siedmiu publikacji włączonych w oryginalnej formie edytorskiej czasopism. Całość składa się z dziesięciu rozdziałów: a mianowicie rozdziałów wstępnych pt. „Przedmowa”, „Wprowadzenie”, „Cel Pracy” oraz trzech głównych rozdziałów pt. „Zastosowana Metoda Badawcza / Metodyka” (25-28 str.), „Uzyskane Wyniki i Dyskusja” (30-64 str.), oraz „Podsumowanie” i „Streszczenie”. Praca zawiera dane dotyczące aktywności naukowej Autorki (78-81 str.). Część pt. „Literatura” zawiera 166 pozycji. Ostatni rozdział to „Publikacje wchodzące w skład rozprawy” (77 stron). Dostarczona dodatkowa dokumentacja to

oświadczenia współautorów publikacji o ich udziale w powstawaniu artykułów stanowiące zawartość ostatnich 9 kartek tomu. Część „Wprowadzenie” zawiera 32 rysunki i dwie tabele. Strona edytorska jest na ogół poprawna, choć ma pewną wadę: nieprzejrzysty jest sposób numerowania rozdziałów, podrozdziałów.

Główna część doktoratu to kopie siedmiu artykułów rejestrowanych w JCR o sumarycznym współczynniku oddziaływania $IF=33,339$. Sumaryczny współczynnik oddziaływania całego dorobku Autorki, liczącego 11 prac, wynosi $\sum IF=50,105$. Indeks Hirsha przypisany do nazwiska autora „Kapusta-Kołodziej” wynosi 8, a liczba cytowani 227, średnia liczba cytowań pojedynczej pracy wynosi 22. Są to bardzo dobre parametry bibliometryczne jak na dorobek doktoranta, choć obejmujący niespełna 10 lat (od 2010 do 2019). Ponadto Pani mgr Joanna Kapusta-Kołodziej jest współautorką rozdziału w monografii i 5 innych prac spoza listy JCR.

Cel pracy, określony w części wstępnej (str.24), nawiązuje do sformułowanych trzech hipotez w części „Wprowadzenie”. Autorka przedstawia cel główny i szczegółowo cele pośrednie. Cel główny sformułowano następująco: „celem głównym było zbadanie wpływu parametrów procesu anodyzacji i warunków wygrzewania na morfologię i właściwości fotoelektrochemiczne anodowego tlenku tytanu(IV) (ATO), wytworzonego w wyniku elektrochemicznej anodyzacji substratu Ti (folii oraz siatki Ti) w elektrolitach opartych na etano-1,2-diolu i propano-1,2,3-triolu zawierających jony fluorkowe.” Tak zakreślony obszar badań jest podzielony, ogniskując się wokół węższych zagadnień. Tak więc, proces elektrochemicznego wytwarzania warstw ATO na Ti przeprowadzono dla różnych warunków napięcia elektrolizera (przy zachowaniu stałej geometrii elektrod), czasu elektrolizy, typu elektrolitu, i temperatury. Określenie zależności pomiędzy morfologią a warunkami syntezy zostało zrealizowane zarówno w stosunku do elektrod blaszkowych - jednostronnie polaryzowanej folii tytanowej (2D) jak i w stosunku do siatki tytanowej oznaczonej jako materiał 3 D. W obu przypadkach czystość substratu Ti to 99,5%. Zakres badań obejmował dwa typy elektrolitów na bazie etano-1,2-diolu i propano-1,2,3-triolu z jonami fluorkowymi w postaci fluorku amonowego i dodatku wody. W podrozdziałach o numeracji od 1.1 do 1.6 rozdziału „Zastosowania metoda badawcza/metodyka” Autorka przedstawiła spis odczynników, opisała sprzęt, stosowane procedury anodyzacji, kalcynacji, charakterystyki morfologii warstw, opisała warsztat elektrochemiczny i fotoelektrochemiczny. Na rysunkach pokazano budowę naczyń do elektrolizy o geometrii typu A i B, jednak nie podano wymiarów przeciw-elektrody, co można odnaleźć w publikacjach. Autorka opisuje w 2 i 3 stopniową procedurę otrzymywania ATO, uzasadniając konieczność usunięcia pierwotnej warstwy w celu uzyskania wysoko uporządkowanej struktury. Rozdział „Uzyskane Wyniki i Dyskusja” (str 30-94) czytelnik znajduje opis zależności uzyskanych warstw na substracie 2D i 3D w zależności od rodzaju elektrolitu. Autorka uzasadnia użycie nietoksycznej gliceryny w miejsce glikolu etylenowego. Przedstawiono oryginalne opracowanie procedury trawienia powierzchni Ti przed anodyzacją, jako pierwszy etap otrzymywania uporządkowanych warstw ATO. Wyniki przywołane z publikacji II i VII dowodzą istnienia liniowej zależności pomiędzy rozmiarami komórek nanorurek TiO_2 w funkcji napięcia na elektrolizerze, (Uwaga: legenda osi y „odległość” - lepiej byłoby użyć słowa „rozmiar”). Dane do analizy rozmiarów uzyskano na podstawie obrazowania SEM. Nieregularne pory były jednak obserwowane w niektórych przypadkach. Jak dotąd mechanizm powstawania takich struktur nie jest jasny w ocenie Autorki (str.37). Analiza mikrofotografii dostarczyła informacji o zależności zmian rozmiarów porów, mierzonych od spodu warstwy, w funkcji napięcia i temperatury (publikacja II). Autorka wskazuje, że analiza wierzchniej części warstwy nie wskazuje na istnienie zmian rozmiarów z napięciem i temperaturą w danym przypadku, co może być mylące dla oceny właściwości fotokatalitycznych. Systematyczny, ilościowy opis morfologii nanostruktur obejmował

wyznaczenie porowatości P i gęstości n dla heksagonalnego uporządkowania porów. Doktorantka wykazała, że wielkości te w analizowanych przypadkach (trójstopniowej anodyzacji zmiany wartości P i n z napięciem są eksponencjalne. Oryginalne procedury zaproponowano dla oceny regularności wykorzystując szybkie transformaty Fouriera dla obrazowania SEM. Ten opis porowatości wyraźnie wyróżnia podejście grupy UJ do tematu. Analiza obrazów szybkich transformat Fouriera dla warstw ATO na podstawie współczynnika regularności (R) przedstawiono w pracach I, II, VI, VII. Autorka na podstawie oceny współczynnika R wyznaczyła zakres napięć zapewniających dobre uporządkowanie nanorurek i zachowanie kolistego kształtu porów w badanych układach. Kolejny bardzo ważny aspekt procesu wytwarzania porowatych struktur Autorka przywołuje za publikacjami I, II i V, VII poświęconymi badaniom kinetyki i mechanizmu anodyzacji tytanu. Autorka odnotowała różnice w zależności wzrostu grubości warstwy z napięciem dla folii Ti i siatki tytanowej. Doktorantka potwierdziła arrheniusowską zależność szybkości narastania warstw z temperaturą. Wyznaczyła wartości liczbowe szybkości narastania warstw w określonej temperaturze i napięciu dla wybranych elektrolitów (publ. II), wskazując na wpływ wyższej lepkości elektrolitu w propo-1,2,3,-triolu w stosunku do etano-1,2-diolu. Różnica szybkości narastania wynikała z innych warunków prądowych. Autorka na podstawie zależności temperaturowych szybkości narastania warstw wyznaczyła energię aktywacji dla procesu wynoszące 1,57eV i 1,59eV, co zdaniem Doktorantki „sugeruje, iż proces narastania anodowego TiO_2 jest limitowany szybkościami reakcji”, str. 52. Dalej Doktorantka konkluduje, iż „transport form tlenu przez warstwę TiO_2 na granicy faz metal/tlenek jest etapem ograniczającym szybkość wzrostu tlenku. Ta konkluzja pojawia się w pracach II VII, zgodnie z literaturą.

Praca doktorska zawiera również wyniki badań syntezy TiO_2 metodą pulsacyjną. Zgodnie z publikacją IV Pani Joanna Kapusta-Kołodziej opracowała warunki napięciowe, temperaturowe, składu elektrolitu dla uzyskania specyficznych nanorurek o modyfikowanej powierzchni poprzez zgrubienia, nowe nanorurki o strukturze rozpoznanej jako struktura bambusa, poprzez obecność pierścieni, jak się okazuje, będą wykazywać inne właściwości fotokatalityczne od niemodyfikowanych ATO.

Uzyskane amorficzne warstwy Doktorantka poddawała kalcynacji, co zostało podsumowane w doktoracie w Rozdziale pt. „Wygrzewanie struktur”, str. 56 (choć zdaniem niektórych purystów językowych to błąd semantyczny, gdyż struktura jako pojęcie abstrakcyjne nie da się wygrzewać, a warstwa, jako materialna tak). Autorka napotkała większe trudności w uzyskaniu fazy krystalicznej przy zachowaniu morfologii na siatce Ti (publikacja V oraz praca spoza zbioru współautorstwa Doktorantki [149]). Pani mgr Joanna Kapusta-Kołodziej precyzyjnie ustaliła warunki wygrzewania, które pozwoliły na zachowanie spójności warstwy osadzonej na siatce Ti. Pomocną metodą badań była proszkowa dyfraktometria rentgenowska i oszacowanie wielkości krystalitów form anatazu i rutyłu jak i zakresy temperatury powstawania polimorficznych struktur TiO_2 . Wyniki systematycznie przeprowadzonych badań dotyczących rozmiarów krystalitów TiO_2 w zależności od warunków osadzania i wygrzewania zebrano w formie tabelarycznej (Tabela 2, str. 63). Autorka dostarczyła swymi badaniami niezwykle ważnych danych, które będą pomocne w znalezieniu relacji między strukturą krystaliczną, morfologią materiału półprzewodnikowego a jego właściwościami fotoelektrochemicznymi. Rozdział 5 opracowania poświęcony jest badaniom właściwości fotoelektrochemicznych warstw TiO_2 na tytanie. Pani mgr Joanna Kapusta-Kołodziej, choć skromnie anonsuje badania jako wstępne, wyznaczyła precyzyjnie wartości liczbowe wydajności konwersji światła (IPCE) dla wybranych próbek ATO o różnych grubościach i dla zbioru o grubości 1 μm wyznaczając fotoprąd w funkcji długości fali elektromagnetycznej w zakresie od 300 do 400 nm. Przywołane wyniki opublikowano w pracach VII, VI i [149].

Bardzo atrakcyjne właściwości fotoelektrochemiczne warstw o morfologii bambusa (praca IV), potwierdzone najwyższymi wyznaczonym przez Autorkę wielkościami IPCE, wskazują dalszą drogę badań w kierunku zastosowania ATO w układach do konwersji energii światła. Podobnie zachęcające wyniki Autorka uzyskała dla siatki tytanowej pokrytej warstwą ATO, gdzie wykazano, że badane warstwy są aktywne w zakresie UV (310-390 nm).

Opracowanie kończy nieco ponad dwustronicowe „Podsumowanie” i półtorastronicowe „Streszczenie” w języku polskim. Postawione cele osiągnięto. Zawarte wnioski są sformułowane w przemyślany sposób, wynikający z doskonałej znajomości tematu.

Jest w pracy kilka nieścisłości na jedną zwróc tu uwagę: zdanie na str. 39 i komentarz do rysunku 16 A- mówiący o niezależności zmian rozmiaru komórki z temperaturą, *cyt.* „Jak można zauważyć (Rysunek 16A), średnia wielkość komórek na dnie porów wzrasta liniowo wraz ze wzrostem zastosowanego napięcia, niezależnie od temperatury elektrolitu (niebieska i zielona linia)”, podczas gdy linia niebieska (10°C) i zielona (20°C) mają inne nachylenia, świadczące raczej o pewnym wpływie temperatury.

Autorka przedstawiła wyniki swoich wcześniej opublikowanych prac łącząc zagadnienia wspólne a wnioskując, na podstawie całego zebranego materiału eksperymentalnego. Wykazała się dociekliwością na etapie prowadzenia badań eksperymentalnych i ogromną starannością. Szczególną wagę ma wykorzystanie metod matematycznych do opisu morfologii, co dało możliwość ilościowego jej opisu, który służy licznej społeczności naukowej zainteresowanej nadstrukturami ditlenku tytanu.

Opinia na temat załączonych publikacji

Publikacje stanowią zbiór o dość jednorodnej wadze, mierzonej współczynnikiem oddziaływania IF. Trzy prace opublikowano w *Electrochim. Acta*: w 2010 (praca I), w 2013 (praca II) i w 2014 roku (praca VI). W pozostałych publikacjach z *Appl. Surf. Sci.* (N° III i VII) oraz *J. Electrochem. Soc.* (N°IV) i *J. Electroanal. Chem.* (N°V) Doktorantka jest pierwszym autorem. Oświadczenia współautorów potwierdzają znaczący wkład Pani mgr Joanny Kapusty-Kołodziej w powstaniu zbioru publikacji.

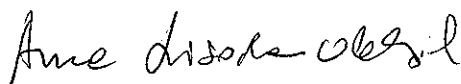
Publikacja I dotyczy anodyzacji powierzchni Ti z elektrolitu zawierającego glikol etylenowy. Autorzy nieomal przed dekadą, wprowadzili do opisu metody anodyzacji kontrolę wielostopniowej procedury i stosują obiektywny sposób opisu regularności nanoporowatych struktur poprzez współczynnik regularności (R) i regularność kształtu porów tzw. kolistość porów, gęstość warstw, uporządkowanie. Wykorzystano statystyczną analizę obrazów FE SEM Jest to bardzo cenne podejście obiektywizujące ilościową ocenę morfologii porowatych warstw. Metodologia jest wykorzystana w kolejnych pracach. Publikacja II dostarcza danych o szybkości wzrostu i morfologii warstw w zależności od temperatury i dla ustalonego składu elektrolitu w glikolu etylenowym a krzywe zmian natężenia prądu w czasie mogą służyć jako narzędzie do kontroli wzrostu nanorurek TiO_2 . Uzyskane wyniki własne porównano z licznymi doniesieniami literaturowymi wskazując na zbieżności. Obserwacja spodniej części warstwy, jej uporządkowania, rozmiarów porów i ich jednorodności dla warstw uzyskanych w dwóch elektrolizerach o odmiennej geometrii ułożenia elektrod, wykazała, że zarówno geometria ułożenia elektrod jak i napięcie wpływają na morfologię spodniej części warstwy, przy czym temperatura nie wywiera wpływu(?), publikacja III. W tej pracy zaproponowano ilościową analizę stanu porowatej powierzchni, poprzez wyznaczenie średniej wielkości komórki D_c , gęstości porów n oraz procentowej zawartości zdefektowanych porów (tych spoza heksagonalnego uporządkowania). Przedstawiono mapy z kodowanymi kolorami na podstawie obrazowania FE-SEM. Wyniki dotyczące wykorzystania elektrolizy impulsowej, prowadzącej do otrzymania nanorurek z pierścieniami zostały szczegółowo omówione w pracy IV. Wyznaczono zakres bezpiecznych napięć i czasu trwania impulsu, wyznaczono wielkość IPCE dla warstw otrzymanych metodą impulsową. Prace I-IV dotyczą warstw otrzymywanych na powierzchni płytki Ti. Natomiast w pracy V przedstawiono wyniki dotyczące anodyzacji siatki

Ti. Opanowano trudności w uzyskaniu spójnych warstw identyfikując wpływ rozmiaru ziaren polimorficznych odmian TiO_2 na stabilność powłoki. Wypracowano optymalne warunki syntezy i obróbki termicznej warstw na siatce tytanowej i przedstawiono wyniki dotyczące aktywności fotokatalitycznej. W mojej ocenie ten rodzaj warstw ma dużą perspektywę aplikacyjną. Praca VI zawiera systematyczne badania wpływu temperatury, napięcia na szybkość wzrostu i morfologię warstw otrzymywanych z elektrolitów w glicerolu zawierającym NH_4F i wodę. Proces tworzenia warstw TiO_2 w wyniku anodyzacji Ti został scharakteryzowany jako reakcja pseudo-pierwszego rzędu aktywowana termicznie z kontrolą procesu przez dyfuzję/migrację form tlenu sieciowego TiO_2 . Wydajność fotokonwersji mierzona poprzez zmiany wielkości IPCE z temperaturą dla warstw o różnej grubości i tej samej grubości została zinterpretowana w świetle udziału nanokanałów w procesie. (Uwaga: Choć wartości IPCE dla warstw grubości $1 \mu\text{m}$ są zbliżone, to nie są identyczne, przedstawione w innej skali wyniki dają pole do dyskusji). Praca o dużym ładunku wyników i ciekawej interpretacji przeszła z sukcesem przez sito recenzentów *Electrochimica Acta*. Ostatnia publikacja zbioru (N°VII, *Appl. Surface Science* 2017) dotyczy procesu anodyzacji Ti w glicerolu. Autorzy zawarli w pracy bardzo przydatne tabele przeglądowe. Nowy typ nanoporowatych warstw, otrzymywanych z elektrolitu w glicerolu został starannie scharakteryzowany, wyznaczono optymalny zakres napięć elektrolizera, wyznaczono wielkościach charakteryzujące morfologię spodniej warstwy i zewnętrznej, wyznaczono rozmiar krystalitów anatazu. Krzywe zmiany natężenia prądu w czasie $I=f(t)$ mierzone w trzech kolejnych etapach anodyzacji, posłużyły, zgodnie z literaturą, do identyfikacji etapów procesu. Dla zdefiniowanego co do porowatości TiO_2 (20°C , 40 V) przeprowadzono z sukcesem testy fotoaktywności wyznaczając zmiany współczynnika IPCE w funkcji potencjału elektrody i długości fali.

Po zapoznaniu się z treścią publikacji oraz opracowaniem wprowadzającym chciałabym zapytać o analizę krzywych zmian natężenia prądu w czasie $I=f(t)$ zebranych dla warunków kontrolowanego napięcia elektrolizera, które nie są stricte krzywymi chronoamperometrycznymi. Wiadomo, że dla krzywych chronoamperometrycznych ($E=\text{const}$), o podobnym przebiegu do prezentowanych w pracy, w procesach tworzenia nowej fazy, zgodnie z teorią elektrokryształizacji wyznaczyć można czas nukleacji, typ nukleacji i typ wzrostu kryształów. Moje pytanie do Pani Doktorantki jest następujące: proszę o uzasadnienie, dlaczego w analizowanych przypadkach podejście, w którym część wzrostu natężenia prądu (region II), traktowana w teorii elektrokryształizacji jako etap nukleacji i wzrostu nowych kryształów, nie znajduje zastosowania.

Chcę wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy Pani mgr Joanny Kapusty-Kołodziej w badania nad nowymi nanomateriałami półprzewodnikowymi o ogromnym potencjale aplikacyjnym. Autorka wykazała się starannością w przeprowadzeniu i żmudnych, niezwykle licznych pomiarów jak i ogromną starannością w interpretacji uzyskanych wyników. Praca swym zakresem spełnia z nadatkiem wymagania stawiane pracom doktorskim.

Stwierdzam, że spełnione są kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Joanny Kapusty-Kołodziej do publicznej obrony rozprawy.



Prof. dr hab. Anna Lisowska-Oleksiak



Wniosek o wyróżnienie Pracy doktorskiej Pani Joanny Kapusty Kołodziej

Stwierdzam, że praca doktorska Pani Joanny Kapusty-Kołodziej zasługuje na wyróżnienie i składam taki wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jakkolwiek działalność badawcza Doktorantki jest kontynuacją prac wcześniejszych w zespole kierowanym obecnie przez promotora Prof. dr hab. G.D. Sulkę i uprzednio przez Profesora Mariana Jaskułę nad wykorzystaniem metod elektrochemicznych w otrzymywaniu funkcjonalnych warstw elektrodowych, które to stanowią ważki wkład w skali międzynarodowej w rozwój elektrochemii i inżynierii nanomateriałów, to na obecnym etapie Doktorantka, poprzez zdobyte doświadczenie i znaczący dorobek, jest już dojrzałym pracownikiem naukowym. Dowodzi tego podejmowanie wyzwań w zakresie wykorzystania elektrochemii i inżynierii nanomateriałów do generacji nowymi układami elektrodowymi, dedykowanych do aplikacji fotoelektrochemicznych. Badane nanomateriały elektrodowe mają też udowodnione znaczenie dla zastosowań biomedycznych i innych.

Prace badawcze podjęte przez Panią mgr Joannę Kapustę-Kołodziej należą do obszaru interdyscyplinarnego łączącego chemię, elektrochemię, technologię chemiczną, i nanotechnologię oraz mają znaczenie dla rozwoju fotokatalizy i urządzeń do magazynowania i konwersji energii. Doktorat zawiera szczegółowe opisy dotyczące warunków wytwarzania warstw uporządkowanych porowatych struktur ditlenku tytanu. Wypracowała naukową metodologię i z precyzją zaprezentowała zależności zmian morfologii otrzymanych warstw, stosując obrazowanie SEM oraz metody matematyczne do ich opisu. Praca doktorska zawiera ogromny zbiór ilościowych danych, dotyczących wpływu parametrów elektrolizy na właściwości uzyskanych warstw porowatych i jest wyjątkowym tak bogatym kompendium na ten temat. Praca ma bardzo duże znaczenie poznawcze i potencjalne technologiczne. Dlatego wnoszę o wyróżnienie rozprawy.


Prof. dr hab. Anna Lisowska-Oleksiak