



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**dr hab. Agnieszka Węgrzyn**  
Zakład Technologii Chemicznej  
Zespół Chemicznych Technologii Środowiskowych  
tel.: +48 12 686 2433  
wegrzyn@chemia.uj.edu.pl, a.m.wegrzyn@uj.edu.pl

Kraków, 18.06.2019

Wydział Chemii

## **RECENZJA**

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Kotei,  
pt.: "PHOTOACTIVE HYBRID NANOMATERIALS DERIVED FROM  
LAYERED MINERALS"**

**Promotor pracy: dr hab. inż. Jakub Matusik**

**Praca została wykonana  
na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kotei dotyczy syntezy materiałów fotoaktywnych na bazie minerałów warstwowych, ich charakterystyki oraz wyjaśnienia procesów i interakcji zachodzących w ich strukturach. Wyjściowymi materiałami były zarówno minerały naturalne (montmorillonit, beidellit, kaolinit), jak i syntetyczne ( $\alpha$ -fosforan cyrkonu). Modelowymi cząsteczkami, ulegającymi izomeryzacji pod wpływem bodźców zewnętrznych były azobenzen oraz p-aminoazobenzen. Wobec ogromnej ilości literatury, która jest dostępna w bazach danych, bardzo trudno znaleźć innowacyjne rozwiązania w dziedzinie minerałów warstwowych interkalowanych kationami alkiloamoniumowymi i badanymi m.in. w procesach sorpcyjnych, jako nośniki substancji biologicznie czynnych lub jako dodatki do polimerów. Podjęcie tematu związanego z projektowaniem hybrydowych materiałów, które ostatecznie mogą posłużyć jako „inteligentne urządzenia chemiczne”, „molekularne przełączniki” lub „zdalnie sterowane nanomateriały”, jest ciekawe i ważne z punktu widzenia projektowania nowoczesnych technologii.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji praca została przygotowana w języku angielskim i jest skonstruowana wg. klasycznego modelu. Lekturę rozpoczynamy od krótkich streszczeń, w języku angielskim oraz polskim, następnie przedstawiony został bardzo zwięzły wstęp teoretyczny zawierający najważniejsze informacje dotyczące badanych minerałów, wykonanych modyfikacji organicznych oraz charakterystyki związków fotoaktywnych wykorzystanych do badań. Kolejna krótka część to wypunktowanie ogólnego oraz szczegółowych celów badawczych. Następny rozdział jest poświęcony preparatyce materiałów modyfikowanych organicznie, w którym na zakończenie został przedstawiony schemat wszystkich przeprowadzonych modyfikacji oraz, bardzo przydatna w dalszej lekturze, lista nazw otrzymanych próbek. W kolejnej części zostały opisane zastosowane metody badawcze, a najobszerniejszy rozdział został poświęcony wynikom charakterystyki fizykochemicznej modyfikowanych materiałów i właściwości fotoaktywnych cząsteczek interkalowanych do minerałów warstwowych. W dwóch częściach ostatniego rozdziału Autorka pracy dokonuje m.in. szczegółowej analizy obrazów rentgenowskich, widm w podczerwieni, rozkładów termicznych oraz analizy właściwości sorpcyjnych oraz składu chemicznego zarówno dla wyjściowych materiałów, jak i próbek uzyskanych w kolejnych etapach modyfikacji organicznych. Kluczowy dla pracy rozdział poświęcony fotoizomeryzacji interkalowanych cząsteczek i jej skutków dla struktury nanomateriałów, zawiera szereg analiz łączących spektrofotometrię UV-Vis, spektroskopię w podczerwieni oraz modelowanie molekularne. Ostatnia z metod pełni obecnie rolę narzędzia, które pozwala weryfikować wyniki otrzymane eksperymentalnie (tak jak w przedstawionej pracy), choć coraz częściej stanowi punkt wyjścia do planowania badań laboratoryjnych. Dlatego też uważam, że praca opierająca się na tak zróżnicowanej i bogatej grupie metod badawczych stanowi istotny wkład do rozwoju wiedzy podstawowej i projektowania nowych technologii.

Chciałabym jednak, w ramach dyskusji z Autorką, uzupełnić lub wyjaśnić niektóre z przedstawionych w pracy aspektów.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Uwaga do wstępu/motywacji podjętych badań:

W jednym ze wstępnych rozdziałów można było się pokusić o zaprezentowanie badanych związków na tle innych materiałów fotoaktywnych i wskazać dlaczego akurat dwie wybrane cząsteczki (azobenzen oraz p-aminoazobenzen) są lepsze dla przeprowadzenia zaplanowanych badań, bardziej reprezentatywne lub ważniejsze z punktu widzenia przyszłych zastosowań. Podobnie brakuje jasnej motywacji, dlaczego wybrano właśnie takie, a nie inne warstwowe nośniki dla cząsteczek fotoaktywnych. Proszę Doktorantkę o krótkie podsumowanie cech wyróżniających materiały i cząsteczki wybrane do badań, zwłaszcza w kontekście uznania barwników azowych za grupę substancji szkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzkiego.

Pytanie o wybór syntetycznych materiałów porównawczych:

Dlaczego jako materiału syntetycznego o kontrolowanym składzie nie wybrano analogu któregoś z minerałów krzemianowych? Pozwoliłoby to uniknąć np. oczywistych różnic w sposobie upakowania surfaktantów w przestrzeniach międzywarstwowych spowodowanych różną pojemnością kationowymienną minerałów lub obecnością zanieczyszczeń. Proszę również o komentarz, jaki wg. Autorki pracy może mieć wpływ na właściwości organicznych pochodnych wykorzystanie tego samego minerału (np. montmorillonitu lub beidellitu) pochodzącego z różnych źródeł.

Pytanie dotyczące wykonania badań:

W pracy wskazano na współpracę z wieloma laboratoriami i ośrodkami naukowymi, co stanowi obecnie nieodzowny element prac badawczych i jest absolutnie konieczne, jeżeli planuje się prowadzić prace dobrej jakości i wysokiej rozpoznawalności w środowisku międzynarodowym. Proszę o wskazanie, kto wykonał badania synchrotronowe? Czy Doktorantka była bezpośrednio zaangażowana przeprowadzenie eksperymentów wykonywanych we współpracy, czy tylko opracowanie wyników – czy miała

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



możliwość na akumulację zróżnicowanych umiejętności zarówno teoretycznych, jak i praktycznych?

Pytanie dotyczące charakterystyki materiałów wyjściowych, których właściwości mogą się przekładać na wyniki uzyskane dla organicznych pochodnych minerałów:

W pracy stosowane są określenia odróżniające adsorpcję na powierzchni minerału ("surface adsorption") od interkalacji ("incorporation between layers"). Nie do końca jest dla mnie jasne czy chodzi o powierzchnię zewnętrzną agregatów bądź krystalitów minerałów? Jak została ona zmierzona lub oszacowana? Czy jej wkład był duży i mógł mieć istotne znaczenie dla dalszych modyfikacji i ilości (a w efekcie upakowania) wprowadzonych związków fotoaktywnych? Czy może chodzi powierzchnię łącznie z przestrzeniami międzywarstwowymi? Wiadomym jest, że np. dla montmorillonitu powierzchnia właściwa wyznaczona niskotemperaturową adsorpcją N<sub>2</sub> sięga 20-70 m<sup>2</sup>/g, natomiast wyznaczona z izoterm adsorpcji pary wodnej – 700-750 m<sup>2</sup>/g? W jaki sposób została wyliczona dystrybucja wielkości porów, zwłaszcza objętość makroporów?

Pytanie dotyczące badań stabilności termicznej:

Czy Autorka pracy mogłaby wskazać powiązanie stabilności termicznej z potencjalnymi zastosowaniami otrzymanych pochodnych organicznych? Czy przydatne byłoby porównanie badań rozkładu termicznego w atmosferze tlenowej i beztlenowej oraz śledzenia kolejności desorpcji większych cząsteczek organicznych?

Uwaga i pytanie o metodologię pomiarów UV-Vis:

W przypadku badań fotoaktywności i pomiarów UV-Vis warto byłoby doprecyzować czy chodzi o pomiary UV-Vis-DRS (diffuse reflectance spectroscopy) i bardziej szczegółowo opisać w pracy metodologię najważniejszego aspektu przeprowadzonych badań. Czy dla przypadku, gdzie fotoizomeryzacja była zahamowana ze względu na właściwości struktury,

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



podjęto próbę optymalizacji warunków naświetlania, tak aby odpowiednia struktura cząsteczki fotoaktywnej była w pełni odtworzona?

Praca doktorska Pani Anny Kotei zawiera właściwie dobrany materiał, jest wykonana bardzo starannie pod względem edytorskim, a ilustracje są czytelne i dobrze obrazują otrzymane wyniki doświadczalne. Opis poprowadzony jest sprawnie i w sposób zrozumiały dla czytelnika. Cel pracy został osiągnięty i Autorka była w stanie zaprezentować i wyjaśnić różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami otrzymanych nanomateriałów. Docenić należy także fakt, że Doktorantka w pracy, zwłaszcza w części dotyczącej interpretacji i dyskusji wyników, odnosi się do dobrych źródeł i bieżących doniesień naukowych – z ogółem zacytowanych ponad 140 publikacji, około 60 pozycji zostało wydanych w ostatnich 10 latach.

Drobne uchybienia techniczne, które zwykle się pojawiają podczas przygotowania obszernej pracy, jak np. niedokładne cytowanie, gdzie zamiast pełnego odnośnika: Vicente M.A., Gil A., Bergaya F. Pillared clays and clay minerals. In: Bergaya F., Lagaly G., editors. Developments in Clay Science. Volume 5. Elsevier; Amsterdam, The Netherlands: 2013. pp. 523-557, jest: Vicente M.A., Gil A. & Bergaya F., 2013. Pillared Clays and Clay Minerals. 5, 523-557, lub zamiast: Komadel P. & Madejová J., 2013. Acid Activation of Clay Minerals. in: Developments in Clay Science (...) 5, 385-409, jest: Komadel P. & Madejová J., 2013. Acid Activation of Clay Minerals. 5, 385-409, lub zamiast: Heller-Kallai L., 2013. Thermally Modified Clay Minerals. in: Developments in Clay Science (...) 5, 411-433, jest: Heller-Kallai L., 2013. Thermally Modified Clay Minerals. 5, 411-433, w żadnym stopniu nie obniżają wartości pracy.

Pani Anna Koteja potrafiła zawrzeć bardzo wartościowe i ciekawe badania w zwięzłej formie. Nie udało mi się m.in. znaleźć prac poświęconych charakterystyce materiału fotoaktywnego na bazie beidellitu, niewiele jest również prac opisujących modelowanie podobnych układów. Dlatego też dysertacja przedstawiona do oceny oraz przygotowane na podstawie otrzymanych wyników 3 publikacje naukowe (Journal of Physics and

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Chemistry of Solids 111 (2017) 294–303, Smectites intercalated with azobenzene and aminoazobenzene: Structure changes at nanoscale induced by UV light, Anna Koteja\*, Marek Szczerba, Jakub Matusik; Clay Minerals (2019), 54, 57–66, Preparation of azobenzene-intercalated kaolinite and monitoring of the photoinduced activity, Anna Koteja\* and Jakub Matusik; Materials 2019, 12(9), 1436, The Nature of Interactions and UV-Induced Response within  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Intercalation Compounds with Azobenzenes, Anna Koteja\*, Jakub Matusik, Katarzyna Luberda-Durnaś and Marek Szczerba), w których Doktorantka jest autorem korespondencyjnym, stanowią bardzo cenny wkład do rozwoju badań nad modyfikowanymi minerałami warstwowymi. Co więcej, pani mgr inż. Anna Koteja jest współautorką kilku innych prac naukowych (wg. bazy Scopus dodatkowo 2 artykuły) nawiązujących do tematyki minerałów warstwowych lub krzemianów i nie wątpię, że wkrótce pojawią się kolejne. Dlatego też wnioskuję o nadanie pracy wyróżnienia w przypadku spełnienia przez nią innych kryteriów określonych przez Radę Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH.

Wydział Chemii

Podsumowując stwierdzam, że praca pani mgr inż. Anny Kotei, przedstawiona do recenzji spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim w „Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) i na tej podstawie zwracam się do wysokiej Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH, o dopuszczenie pani mgr inż. Anny Kotei do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Agnieszka Węgrzyn

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl