

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Kotei pt.:
„Photoactive hybrid nanomaterials derived from layered minerals”.

Recenzowana rozprawa liczy dziewięćdziesiąt siedem stron tekstu wraz z czterdziestoma ośmioma figurami, dziewięcioma tabelami, spisem literatury, tabel i figur. Praca napisana jest w języku angielskim z abstraktem również w języku angielskim, a także ze streszczeniem w języku polskim. Rozprawa stanowi bardzo wartościowe studium nad syntezą i charakterystyką fotoaktywnych materiałów organo-mineralnych na bazie minerałów warstwowych. Pomimo, jak by się mogło wydawać, stosunkowo niewielkich rozmiarów recenzowana rozprawa zawiera bardzo obszerny zbiór danych eksperymentalnych stanowiących materiał na serię publikacji w dobrych czasopismach o światowym zasięgu. Część ww. danych została już opublikowana w dwu artykułach: 1. Smectites intercalated with azobenzene and aminoazobenzene: Structure changes at nanoscale induced by UV light opublikowanym w *Journal Of Physics and Chemistry of Solids* i 2. Preparation of azobenzene-intercalated kaolinite and monitoring of the photoinduced activity opublikowanym w *Clay Minerals*. Kolejne manuskrypty, jak łatwo można się domyślić, poddawane są właśnie obróbce redakcyjnej. Zakres pracy jest bardzo obszerny i obejmuje syntezę i charakterystykę materiałów fotoaktywnych na bazie zarówno minerałów ilastych (czyli krzemianów i glinokrzemianów warstwowych), jak również syntetycznego warstwowego fosforanu cyrkonu. Równie dobrze można było ograniczyć zakres pracy do minerałów ilastych, zwłaszcza, że opublikowane do tej pory przez Doktorantkę dwa artykuły, moim zdaniem, mogłyby z powodzeniem samodzielnie stanowić rozprawę doktorską.

Całość pracy napisana jest bardzo przyzwoitym i przejrzystym językiem angielskim, co sprawia, że czyta się ją łatwo i przyjemnie. Układ pracy jest klarowny. Praca składa się z pięciu rozdziałów podzielonych na podrozdziały pierwszego i drugiego rzędu.

W rozdziale pierwszym „Introduction” Doktorantka wprowadza czytelnika w tematykę przeprowadzonych prowadzonych opisywanych badań. W pierwszym podrozdziale przedstawiona jest struktura i najważniejsze właściwości minerałów ilastych z grupy kaolinitu i smektytu, a także warstwowego fosforanu cyrkonu. Kolejny podrozdział stanowi przegląd literatury z zakresu organicznych modyfikacji smektytów, kaolinitu i warstwowego fosforanu cyrkonu. Tu Doktorantka w bardzo przystępny sposób przedstawia dotychczasowy stan wiedzy w zakresie badań nad syntezą organo-mineralnych hybryd na bazie minerałów warstwowych. Przedostatni podrozdział wstępu zawiera oparte na danych literaturowych definicje materiałów fotoaktywnych jak również podstawowe informacje na temat struktury i właściwości fotochemicznych azobenzenu i 4-aminoazobenzenu. Wstęp kończy opis bardzo dobrze zdefiniowanych celów badawczych.

Kolejny rozdział „Experimental procedures and methods” to opis użytych w eksperymentach: naturalnych i syntetycznych minerałów warstwowych, stosowanych procedur eksperymentalnych, a także metod analiz instrumentalnych. Ta część napisana jest bardzo dobrze, choć Doktorantka mogłaby tu przytoczyć więcej informacji na temat stosowanych wzorców z repozytorium The Clay Minerals Society, nie ograniczając się do odesłania czytelnika do bogatej literatury je opisującej. Trochę szkoda także, że Doktorantka nie posłużyła się w przypadku smektytów (szczególnie beidelitu) materiałem z krajowych- eksploatowanych złóż. Przeprowadzenie badań na dostępnych na większą skalę minerałach z pewnością podnosiłoby potencjalną wartość aplikacyjną recenzowanej rozprawy. Również opis stosowanych metod instrumentalnych mógłby być pełniejszy (dotyczy to np. XRD i testu Green-Kelly (1953)). Jeśli chodzi o dobór metod badawczych zastanawia fakt dlaczego analizy XRD wykonywane były tylko w wąskim zakresie do 30 stopni 2 theta, natomiast w przypadku FTIR dlaczego nie stosowano techniki ATR będącej bardziej powtarzalną od transmisji i DRIFTu modyfikacją FTIRu, zwłaszcza, że w dalszej części rozprawy intensywności poszczególnych pasm są bezpośrednio porównywane pomiędzy próbkami. Ponadto warto może było wykonać dla wyjściowych materiałów analizy ilościowe metodą XRD, to pozwoliłoby na pełniejszą bardziej jednoznaczną interpretację wyników analiz chemicznych wykonanych metodą XRF. Z pewnością konieczność przygotowania bardziej szczegółowego opisu stosowanych technik

badawczych zmobilizowałaby Doktorantkę do głębszych studiów nad stosowanymi metodami analitycznymi.

W rozdziale "Results: Characterization of the materials" Doktorantka charakteryzuje zarówno materiał wyjściowy jak i produkty prowadzonych eksperymentów interkalacyjnych za pomocą opisanych powyżej metod analizy instrumentalnej. Generalnie charakterystyka ta jest przeprowadzona poprawnie i zgodnie z obowiązującymi kanonami sztuki analizy minerałów ilastych. Pewien niedosyt może budzić nieco uproszczone podejście do interpretacji danych dyfraktometrycznych rentgenowskich. W recenzowanej pracy interpretacja tych danych opiera się w głównej mierze na określeniu położenia i ostrości refleksów 001. Jak zauważa Doktorantka w nielicznych przypadkach widać w analizowanych dyfraktogramach racjonalne serie refleksów. Warto może byłoby w pracach do druku/przyszłości wyraźnie podkreślić, że interkalowane struktury są z pewnością dużo bardziej skomplikowane i mają najprawdopodobniej naturę faz mieszanopakietowych. Świadczą o tym: powszechny brak racjonalnych serii jak i poszerzenie refleksów. Figury prezentujące dane pomiarowe mogłyby być większe, na pewno pozwoliłoby to recenzentom na dostrzeżenie większej ilości szczegółów badanych struktur. Oczywiście dla ogólnej interpretacji i obrazu otrzymanych interkalacji takie szczegóły nie mają wielkiego znaczenia.

Rozdział "Results: Photoactive behaviour of the intercalation compounds" to chyba najciekawszy z rozdziałów ocenianej rozprawy. W rozdziale tym Doktorantka przedstawia wyniki pomiarów mających na celu ocenę foto-aktywności azobenzenu i 4-aminoazobenzenu interkalowanych w przestrzenie międzypakietowe kaolinitu, smektytu i fosforanu cyrkonu, ocenę trwałości uzyskanych materiałów, jak również wpływu zachodzącej izomeryzacji na strukturę badanych nanokompozytów. Interpretacja uzyskanych wyników nie budzi zastrzeżeń, jest klarownie przedstawiona a co istotne dodatkowo wsparta wynikami modelowań molekularnych.

W moim odczuciu w rozprawie brakuje wyodrębnionego rozdziału poświęconego dyskusji wyników skąd czytelnik mógłby się dowiedzieć co nowego w stosunku do znanej literatury wnosi oceniana rozprawa do nauki światowej. Jak zgaduję, brak ten wynika w znacznej mierze z pionierskiego charakteru przeprowadzonych badań.

Przedstawione na końcu rozprawy wnioski są dobrze sformułowane i poparte wynikami. Szkoda, że Doktorantka nie dodała tu także informacji o potencjalnych zastosowaniach opisywanych materiałów fotoaktywnych.

Podsumowując: recenzowana rozprawa stanowi dojrzałe, bardzo wartościowe i interesujące studium nad syntezą materiałów fotoaktywnych na bazie minerałów ilastych i warstwowego fosforanu cyrkonu. Jak każde dzieło stworzone przez człowieka nie jest dziełem doskonałym, jednakże wspomniane w niniejszej recenzji niedoskonałości w żadnym stopniu nie obniżają jej wartości. Stwierdzam, że recenzowana praca Pani mgr inż. Anny Kotei spełnia wymogi prac doktorskich, określone w stosownych aktach prawnych oraz wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na bardzo wysoki poziom naukowy ocenianej rozprawy zwracam się do Rady Wydziału Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo Hutniczej o wyróżnienie niniejszej pracy.

Richard Štěrba