

Załącznik 2

AUTOREFERAT
stanowiący opis dorobku i osiągnięć naukowych

dr inż. Jakub Matusik

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków 2015

Spis treści

1. Życiorys naukowy	1
1.1. Dane osobowe	1
1.2. Wykształcenie	1
1.3. Zatrudnienie i przebieg pracy zawodowej	1
2. Wskazanie osiągnięcia naukowego	2
2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	2
2.2. Spis jednotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	2
2.3. Komentarz autorski do osiągnięcia naukowego	3
2.3.1. Wprowadzenie i cel badań	3
2.3.2. Streszczenie przyjętej metodyki i wyników badań	5
2.3.3. Podsumowanie	12
2.3.4. Literatura	13
3. Przebieg kariery i omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	15
3.1. Przed doktoratem	15
3.2. Po doktoracie	19
4. Parametryczne podsumowanie dorobku naukowo-badawczego	25

1. Życiorys naukowy

1.1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: **Jakub Matusik**

1.2. Wykształcenie

2010	<p>Doktor nauk o Ziemi, dyscyplina: geologia Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska. Rozprawa doktorska: <i>Minerały z grupy kaolinitu jako prekursorzy nanorurek mineralnych</i>. Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Bahranowski</p>
2008	<p>Świadectwo ukończenia studiów podyplomowych <i>Chemia analityczna w przemyśle i ochronie środowiska</i>. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.</p>
2006	<p>Magister inżynier Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska. Kierunek: Górnictwo i Geologia, specjalność: Mineralogia i Geochemia Stosowana. Praca magisterska: <i>Efektywność krystalizacji fosforanów kadmu w zależności od formy występowania fosforanów</i>. Promotor: dr hab. inż. Tomasz Bajda</p>
2001	<p>Świadectwo Dojrzałości Liceum Ogólnokształcące im. Marii Skłodowskiej-Curie w Suchej Beskidzkiej. Profil: matematyczno-fizyczny.</p>

1.3. Zatrudnienie i przebieg pracy zawodowej

2011 – obecnie	<p>Adiunkt Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska (WGGiOŚ) Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii (KMPiG) Adres: al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków</p>
2010 – 2011	<p>Asystent Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, WGGiOŚ, KMPiG</p>
2006 – 2010	<p>Studia doktoranckie Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, WGGiOŚ, KMPiG</p>

2. Wskazanie osiągnięcia naukowego

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Synteza i charakterystyka oraz właściwości sorpcyjne mineralnych nanomateriałów hybrydowych otrzymanych na bazie minerałów kaolinitowych

2.2. Spis jednotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

(pełne teksty publikacji wraz z określonym udziałem współautorów oraz ich oświadczenia przedstawiono odpowiednio w zał. 5 i 6)

- [P1] **Matusik, J.**, Scholtzová, E., Tunega, D. (2012) Influence of synthesis conditions on the formation of a kaolinite-methanol complex and simulation of its vibrational spectra. *Clays and Clay Minerals*, 60, 227-239. (IF₂₀₁₂ – 1.114, IF₅ – 1.670, MNiSW – 30)
- [P2] **Matusik, J.**, Kłapyta, Z. (2013) Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. *Applied Clay Science*, 83-84, 433-440. (IF₂₀₁₃ – 2.703, IF₅ – 3.138, MNiSW – 35)
- [P3] **Matusik, J.**, Kłapyta, Z., Olejniczak, Z. (2013) NMR and IR study of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides. *Applied Clay Science*, 83-84, 426-432. (IF₂₀₁₃ – 2.703, IF₅ – 3.138, MNiSW – 35)
- [P4] **Matusik, J.**, Matykowska, L. (2014) Behaviour of kaolinite intercalation compounds with selected ammonium salts in aqueous chromate and arsenate solutions. *Journal of Molecular Structure*, 1071, 52-59. (IF₂₀₁₃ – 1.599, IF₅ – 1.585, MNiSW – 20)
- [P5] **Matusik, J.**, Bajda, T. (2013) Immobilization and reduction of hexavalent chromium in the interlayer of positively charged kaolinites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 398, 74-81. (IF₂₀₁₃ – 3.552, IF₅ – 3.583, MNiSW – 30)
- [P6] **Matusik, J.** (2014) Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge. *Chemical Engineering Journal*, 246, 244-253. (IF₂₀₁₃ – 4.058, IF₅ – 4.181, MNiSW – 45)
- [P7] **Matusik, J.**, Wścisko, A. (2014) Enhanced heavy metal adsorption on functionalized nanotubular halloysite interlayer grafted with aminoalcohols. *Applied Clay Science*, 100, 50-59. (IF₂₀₁₃ – 2.703, IF₅ – 3.138, MNiSW – 35)

*(IF_R – impact factor zgodny z rokiem R, IF₅ – aktualny pięcioletni impact factor, MNiSW – punktacja wg listy czasopism MNiSW obowiązującej na koniec roku kalendarzowego, w którym ukazała się publikacja)

2.3. Komentarz autorski do osiągnięcia naukowego

2.3.1. Wprowadzenie i cel badań

Zgodnie z klasyfikacją AIPEA (Association Internationale pour L'Etude des Argiles), do podgrupy kaolinitu zalicza się: kaolinit, dickit, nakryt oraz haloizyt (Guggenheim et al., 2006). W przemyśle zastosowanie znalazły wyłącznie dwa minerały kaolinitowe: kaolinit i haloizyt. Kaolinit o wysokiej białości, którego zasoby są duże, jest tradycyjnie stosowany w przemyśle papierniczym i ceramicznym (Murray, 2000). Natomiast złoża haloizytu są unikatowe, a sam haloizyt wykorzystywany jest przede wszystkim jako sorbent oraz jako dodatek w produkcji wysokiej jakości porcelany. W ciągu ostatniej dekady istotnie rozwinął się obszar badań dotyczący otrzymywania materiałów na bazie minerałów z podgrupy kaolinitu, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako sorbenty, katalizatory, sita molekularne, czy też wypełniacze w produkcji nanokompozytów polimerowych (Adebowale *et al.*, 2008; Tonlé *et al.*, 2009; Matusik *et al.*, 2011; de Faria *et al.*, 2012; Khanikar & Bhattacharyya, 2013).

Minerały kaolinitowe są dioktaedrycznymi krzemianami glinu, stanowią odmiany strukturalne określane politypami i charakteryzują się identycznym składem chemicznym pakietów typu 1:1 – $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$. Pakiet kaolinitowy budują wzajemnie połączone warstwy: tetraedryczna (krzemowa) i oktaedryczna (glinowa). Różnice pomiędzy minerałami związane są z kierunkiem i wielkością przesunięcia nawarstwiających się względem siebie pakietów oraz lokalizacji wolnych pozycji oktaedrycznych w kolejnych pakietach. Pozwala to, na podstawie badań strukturalnych, wyróżnić kaolinity o różnym stopniu uporządkowania struktury. Z kolei haloizyt jest politypem charakteryzującym się bardzo niskim stopniem uporządkowania nawarstwiających się pakietów. Jego morfologia jest często rurkowa, ponieważ „zwijanie” pakietów powoduje kompensację różnicy we wzajemnym niedopasowaniu warstw tetra- i oktaedrycznej (Singh, 1996).

Nawarstwiający się pakiety połączone są wiązaniami wodorowymi, przez co przestrzeń międzypakietowa jest niedostępna dla jonów i cząsteczek. Jednak ich wprowadzenie jest możliwe po wcześniejszej interkalacji wybranymi związkami np. sulfotlenkiem dimetylu (DMSO), mocznikiem, czy octanem potasu (Franco & Ruiz Cruz, 2004). Należy tutaj podkreślić, iż w odróżnieniu od pakietu typu 2:1, który jest charakterystyczny m.in. dla minerałów smektytowych, pakiet kaolinitowy typu 1:1 jest asymetryczny. Dzięki temu grupy hydroksylowe znajdujące się na powierzchni pakietu mogą

bezpośrednio brać udział w reakcjach graftingu z wybranymi cząsteczkami organicznymi. Prowadzi to do otrzymywania materiałów na skutek tworzenia kowalencyjnych wiązań Al-O-C pomiędzy wprowadzaną cząsteczką a minerałem. W ten sposób pakiet kaolinitowy może pełnić rolę elementu konstrukcyjnego dla materiałów o nowych właściwościach. Dotychczasowe badania wskazały na możliwość przeprowadzenia reakcji graftingu głównie z alkoholami (Matusik *et al.*, 2012), diolami (Gardolinski & Lagaly, 2005), kwasami organicznymi (Caglar *et al.*, 2013), organosilanami (Yuan *et al.*, 2012) i aminoalkoholami (Letaief & Detellier, 2007). Odpowiedni dobór wprowadzanej cząsteczki prowadzi do nadania pierwotnej strukturze kaolinitowej właściwości, które sprawiają, iż otrzymany materiał stanie się sorbentem, katalizatorem, materiałem luminescencyjnym, bądź detektorem identyfikującym jony do zastosowań w elektrochemii. Najistotniejsza przewaga materiałów otrzymanych w reakcjach graftingu nad interkalatami związania jest z ich wysoką stabilnością termiczną i odpornością na działanie wody. W szczególności możliwość stosowania ich w środowisku wodnym czyni je kandydatami do oczyszczania i remediacji wód.

Zarówno kationowe jak i anionowe formy pierwiastków mogą stanowić zagrożenie dla środowiska, a w konsekwencji dla organizmów żywych. Metale ciężkie o właściwościach toksycznych takie jak ołów i kadm mogą prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych nawet w bardzo małych stężeniach. Chociaż cynk i miedź są ważnymi składnikami niezbędnymi w małych ilościach, ich duże stężenia są szkodliwe i powodują różne schorzenia (Alloway, 2013). Chromiany i arseniany są wysoce mobilne w środowisku i znane są ich właściwości toksyczne oraz w przypadku tych pierwszych rakotwórcze. Nadmiarowe ilości fosforanów, siarczanów i azotanów negatywnie wpływają na jakość wód prowadząc m. in. do eutrofizacji zbiorników wodnych.

Proces chemicznego oczyszczania wód przeznaczonych do spożycia, ścieków przemysłowych i roztworów glebowych z jonów szkodliwych pierwiastków ma istotne znaczenie środowiskowe. Techniki remediacji bazują m. in.: na zjawisku adsorpcji i wymiany jonowej, wytrącaniu trudno rozpuszczalnych faz oraz stosowaniu membran filtracyjnych. Szczególnie pożądane są techniki adsorpcyjne z uwagi na możliwość częściowej lub całkowitej regeneracji sorbentów, co pozwala na ich ponowne użycie.

Jako sorbenty zaproponowano i stosuje się organiczne i nieorganiczne materiały o różnej strukturze i teksturze m. in.: modyfikowane struktury krzemionkowe (Saad *et al.*, 2007), naturalne i modyfikowane minerały ilaste (Bhattacharyya & Gupta, 2008), węgle aktywowane (Mohan & Pittman Jr, 2006), biomasę (Pokhrel & Viraraghavan, 2006), tlenki

metali (Hua *et al.*, 2012), naturalne i syntetyczne zeolity (Shevade & Ford, 2004), materiały polimerowe (Abou Taleb *et al.*, 2008) i hydrotalkity (Kuzawa *et al.*, 2006).

Mając doświadczenie w modyfikacji minerałów ilastych, jako cel wyznaczyłem zaprojektowanie, otrzymanie i zbadanie właściwości sorpcyjnych nowych nanomateriałów utworzonych na bazie minerałów kaolinitowych z polskich złóż. Modyfikacja minerałów kaolinitowych miała na celu nadanie im właściwości anionowymiennych, rzadko spotykanych w świecie minerałów, poprzez wprowadzenie do ich przestrzeni międzypakietowej cząsteczek zawierających w strukturze azot amoniowy. Celem badań było również zwiększenie zdolności selektywnego kompleksowania kationów poprzez modyfikację struktur kaolinitowych aminoalkoholami. Przeprowadzono szczegółową charakterystykę procesu syntezy oraz struktury i tekstury finalnych materiałów mineralnych. Przetestowano ich właściwości sorpcyjne w funkcji stężenia wybranych jonów, zbadano wpływ pH, kinetykę reakcji, efektywność desorpcji i stabilność samych materiałów. Nadrzędnym celem było zbadanie mechanizmów usuwania jonów przez organo-kaolinity.

2.3.2. Streszczenie przyjętej metodyki i wyników badań

Schemat procedur eksperymentalnych, które były realizowane i stanowią przedmiot osiągnięcia naukowego przedstawia figura 1. Do badań wytypowano minerały kaolinitowe pochodzące ze złóż Dolnego Śląska: *Maria III* (**M** - kaolinit o wysokim stopniu uporządkowania struktury), *Rusko-Jaroszów* (**J** - kaolinit o niskim stopniu uporządkowania struktury) i *Dunino* (**H** - haloizyt). Minerały z tych złóż różnią się przede wszystkim cechami strukturalno-teksturalnymi, które wpływają na ich aktywność chemiczną i podatność na modyfikacje wybranymi związkami organicznymi.

Wszystkie trzy typy minerałów w pierwszym etapie syntezy zostały interkalowane przez DMSO co doprowadziło do otrzymania materiałów MDS, JDS i HDS (Fig 1, etap 1). Związek ten, z uwagi na duży moment dipolowy, penetruje przestrzeń międzypakietową i powoduje pęcznienie struktury minerałów kaolinitowych. Interkalaty minerał-DMSO stanowią prekursorzy wykorzystywane na dalszym etapie modyfikacji.

Publikacja [**P1**] prezentuje wpływ warunków syntezy na otrzymywanie metoksy-kaolinitu (KM). Reakcja graftingu, zachodząca pomiędzy metanolem a grupami OH zlokalizowanymi w przestrzeni międzypakietowej kaolinitu, prowadzi do zmiany charakteru powierzchni poprzez kowalencyjne przyłączenie się do struktury minerału grup $-OCH_3$ (Fig. 1, etap 2). Materiał taki wykazuje hydrofobowy charakter powierzchni, a tym samym możliwe

jest jego modyfikowanie innymi związkami organicznymi o charakterze hydrofobowym. Metoksy-kaolinit jest zatem istotnym prekursorem służącym do otrzymywania innych pochodnych mineralnych. Badania umożliwiły określenie optymalnych warunków syntezy (temperatury, czasu i sposobu przygotowania prekursora z DMSO) trwałych kompleksów KM z wysoką wydajnością (~98%), bazując na MDS. Jednym z kluczowych warunków było zastosowanie wysuszonego interkalatu MDS, gdyż nadmiar cząsteczek DMSO blokował dostęp metanolu do przestrzeni międzypakietowej.

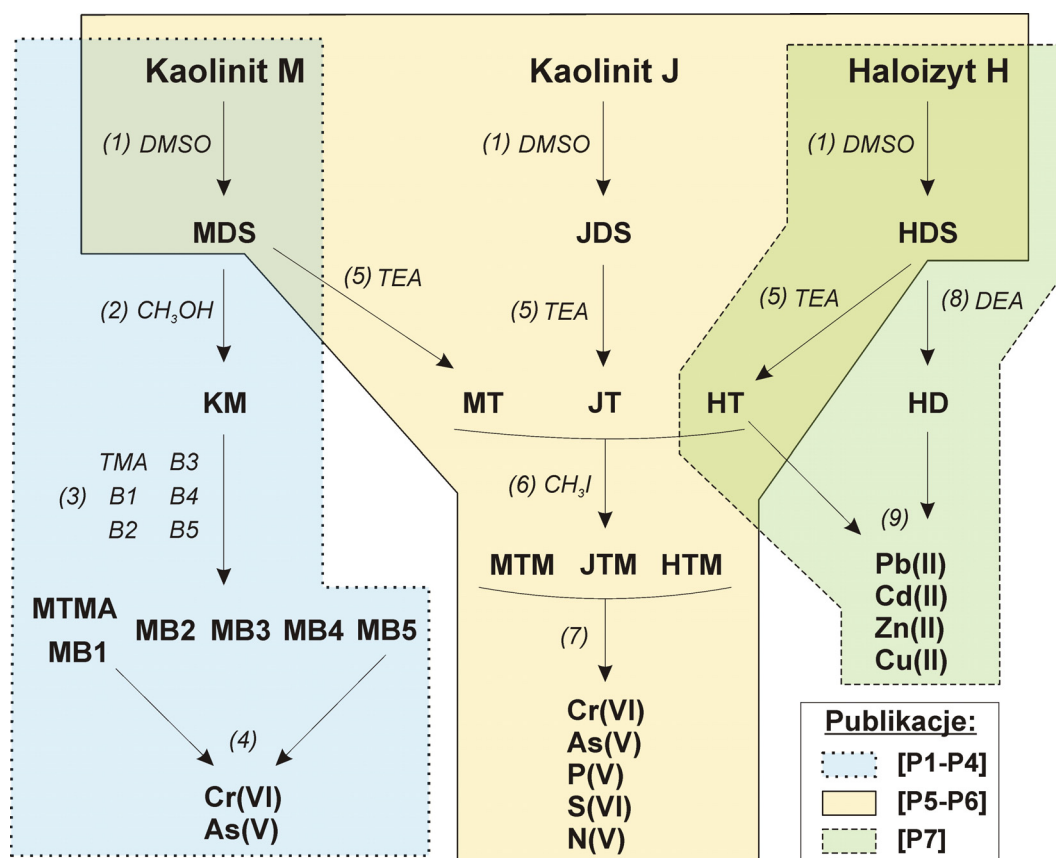


Fig. 1. Schemat procedur eksperymentalnych opisanych w cyklu publikacji stanowiącym osiągnięcie naukowe. Kolory wskazują, w których publikacjach (wg legendy) zawarte zostały informacje odnośnie poszczególnych materiałów. Wyjaśnienia użytych symboli zamieszczono w tekście. (1)-(9) - etapy eksperymentów.

Dokonano charakterystyki struktury otrzymanych kompleksów mineralnych z wykorzystaniem metod XRD, IR, CHNS i magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Stwierdzono m.in., iż co szósta grupa OH warstwy oktaedrycznej pochodnej KM została zastąpiona przez grupę $-OCH_3$. Zaobserwowano możliwość tworzenia się dwóch typów kompleksów KM w zależności od stopnia nasycenia metanolem: (i) metoksy-kaolinit o wartości $d = 11.2 \text{ \AA}$, zawierający w przestrzeni międzypakietowej oprócz grup $-OCH_3$,

wolne cząsteczki metanolu, oraz (ii) metoksy-kaolinit o wartości $d = 8.7 \text{ \AA}$, zawierający wyłącznie grupy $-\text{OCH}_3$. Dodatkowo, dzięki współpracy z dr. Evą Scholtzową z Instytutu Chemii Nieorganicznej Słowackiej Akademii Nauk (Bratysława) i dr. Danielem Tunegą z Uniwersytetu Zasobów Naturalnych i Nauk o Życiu (Wiedeń) wykorzystano modelowanie molekularne (DFT – density functional theory). Obliczenia i symulacje pozwoliły na zaproponowanie po raz pierwszy modelu struktury kompleksu KM oraz umożliwiły interpretację spektroskopowych wyników eksperymentalnych. Zaprezentowano schemat oddziaływań wodorowych pomiędzy wprowadzonymi cząsteczkami a strukturą kaolinitu.

W publikacjach [P2] i [P3] metoksy-kaolinit z pracy [P1] wykorzystany został jako baza do syntezy nanomateriałów kaolinitowych z wybranymi solami amoniowymi, którymi były chlorki: B1 – benzylotrimetyloamoniowy, B2 – benzylotributyloamoniowy, B3 – benzalkoniowy, B4 – benzylodimetylotetradecyloamoniowy i B5 – benzylodimetyloheksadecyloamoniowy (Fig. 1, etap 3). Wprowadzenie cząsteczek soli amoniowych nie było możliwe stosując interkalaty z DMSO, dlatego też rola kompleksu KM była tu kluczowa. Zaprezentowany został sposób syntezy oraz dokonano charakterystyki struktury tych materiałów zarówno metodami chemicznymi jak i mineralogicznymi: XRD, IR, CHNS, ^{13}C CP MAS-NMR, ^{29}Si i ^{27}Al NMR oraz analizy termicznej (DTA/TG). Analizy XRD wskazały na znaczny wzrost odległości międzypakietowej na skutek interkalacji soli w zakresie od wartości $\sim 14 \text{ \AA}$ (MB1) do $\sim 38 \text{ \AA}$ (MB5). Porównanie wartości d z rozmiarami wprowadzonych cząsteczek pozwoliło ustalić, iż sole B1 i B2 tworzą w przestrzeni międzypakietowej monowarstwę, natomiast długołańcuchowe cząsteczki soli B3, B4 i B5 są pochylone w stosunku do pakietów minerału. Ponadto, ułożenie cząsteczek B3, B4 i B5 jest zależne od stężenia soli w roztworze użytym do interkalacji. Na podstawie wyników XRD i CHNS zaproponowano modele strukturalne i wzory chemiczne pochodnych. Analiza termiczna kompleksów potwierdziła obecność interkalowanych soli. Wskazała na to różnica temperatur rozkładu soli w interkalatach w porównaniu do fizycznych mieszanin soli z kaolinitem. W publikacji [P3] skupiono się na wnikliwej analizie spektroskopowej interkalatów. Metody spektroskopowe pozwoliły na zbadanie zmian konformacyjnych wprowadzanych cząsteczek, poprzez analizę pasm związanych z drganiami rozciągającymi grup CH_2 (FTIR). Z kolei metoda NMR pozwoliła na ustalenie lokalnego otoczenia atomów Al, Si i C przed i po reakcjach interkalacji. Wykazano, że cząsteczki soli B1, które tworzą monowarstwę przyjmują pozycję, w której jedna z grup CH_3 wnika w lukę pierścienia tetraedrycznego. Dowodem na to było rozszczepienie sygnału związanego z grupami CH_3 soli B1 po interkalacji. Analizy widm ^{13}C CP MAS-NMR wskazały na znaczne zmiany

konformacyjne interkalowanej, długołańcuchowej cząsteczki B5, która charakteryzowała się dużą ilością konformerów typu *gauche*. Ponadto, analizy te wskazały, że interkalacja nie narusza struktury pakietu i kowalencyjnie przyłączonych grup metoksyowych. Obecność soli amoniowych w przestrzeni międzypakietowej kaolinitu nadaje minerałowi właściwości anionowymiennych, gdyż jony chlorkowe kompensujące ładunek ujemny azotu amoniowego mogą podlegać wymianie jonowej.

Dlatego też, interkalaty z solami amoniowymi wykorzystane zostały jako sorbenty jonów Cr(VI) i As(V) [P4] (Fig. 1, etap 4). W pracy skupiono się na reakcjach oksyanionów z interkalatami kaolinitu M z solami: chlorkiem tetrametyloamoniowym (TMA), B1 i B5. Dla wszystkich układów eksperymentalnych zaobserwowano znaczący wzrost wielkości sorpcji. W szczególności ubytek anionów był najbardziej zauważalny w reakcjach z interkalatem MB5. Podczas, gdy wielkość sorpcji Cr(VI) dla kaolinitu M była niska i wynosiła ~2 mmol/kg, dla materiału MB5 wyniosła ona ~1000 mmol/kg. Wynikało to z tworzenia się organicznej soli – chromianu alkiloamoniowego na skutek częściowej deinterkalacji soli B5 i jej reakcji z Cr(VI). Tworzenie się soli potwierdzono wykonując analizy spektroskopowe osadów po reakcji sorpcji oraz syntetycznie otrzymanej soli wykorzystując metodę FTIR. Kluczowa była obecność pasm związanych z drganiami rozciągającymi realizowanymi w tetraedrach CrO₄. Izotermy sorpcji dla wszystkich układów opisane zostały modelami Langmuira i Freundlicha. Zbadano również wpływ pH na wielkość sorpcji oraz kinetykę reakcji, która wskazała na bardzo szybką (<30 s) reakcję immobilizacji Cr(VI) i As(V) w przypadku użycia interkalatu MB5. Z kolei dla interkalatów MTMA i MB1 zaobserwowano powolny, dwustopniowy proces usuwania Cr(VI) i As(V) związany z wymianą jonową oksyanionów za chlorki. Istotne w celu określenia mechanizmów były pomiary zmian stężeń organicznych soli z wykorzystaniem metody UV-Vis. Wartości sorpcji były znacznie wyższe niż te wcześniej odnotowane dla organo-kaolinitu (~13 mmol Cr(VI)/kg i ~7 mmol As(V)/kg), którego wyłącznie powierzchnia została zmodyfikowana solą amoniową HDTMA-Br (Li & Bowman, 2001). Tym samym, w odróżnieniu od prezentowanych tutaj badań, przestrzeń międzypakietowa nie była dostępna dla soli, dlatego też nie wpłynęła na efektywność immobilizacji anionów. Przedstawione w pracy interkalaty stanowią nośniki czwartorzędowych soli amoniowych o zdolnościach anionowymiennych. Warto podkreślić, iż ilość soli obecnej w przestrzeni międzypakietowej może być kontrolowana na etapie syntezy interkalatu.

Publikacje [P5] i [P6] prezentują możliwość wykorzystania odpowiednio zmodyfikowanych minerałów z podgrupy kaolinitu M, J i H, jako sorbentów do oczyszczania

wód z toksycznych anionów: chromianów Cr(VI) i arsenianów As(V) oraz anionów, które w dużym stężeniu, mogą negatywnie wpływać na jakość wód: fosforanów P(V), siarczanów S(VI) oraz azotanów N(V). Badania umożliwiły ustalenie optymalnych warunków syntezy dla otrzymywania sorbentów anionowych form pierwiastków. Procedura eksperymentalna polegała na przeprowadzeniu reakcji graftingu z trietanolaminą (TEA) wykorzystując prekursorzy MDS, JDS i HDS (Fig. 1, etap 5). Wprowadzona do przestrzeni międzypakietowej TEA utworzyła wiązania kowalencyjne typu Al-O-C z warstwą oktaedryczną minerałów. W trakcie reakcji graftingu usunięte zostały cząsteczki DMSO. Materiały MT, JT i HT wykazywały stabilność w środowisku wodnym i charakteryzowały się wysoką odpornością termiczną. Dysocjacja termiczna TEA następowała w zakresie temperatur 260-370°C, co znacznie przekraczało temperaturę wrzenia TEA (180°C). Stanowi to dowód na zajście reakcji graftingu. Produkty reakcji graftingu poddane zostały reakcji metylowania z jodometanem CH₃I (Fig. 1, etap 6). W rezultacie do azotu aminowego przyłączona została grupa metylowa powodując zmianę koordynacji azotu na tetraedryczną. Tym samym w przestrzeni międzypakietowej powstała sól amoniowa, której azot amoniowy stanowił centrum anionowymienne. Ładunek azotu kompensowany był pierwotnie przez aniony jodkowe pochodzące z CH₃I. W publikacjach przedstawiono cechy strukturalne oraz teksturalne otrzymanych materiałów przy wykorzystaniu metod XRD, FTIR, CHNS, ¹³C CP-MAS NMR, adsorpcji/desorpcji azotu i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W szczególności metoda ¹³C CP-MAS NMR umożliwiła, poprzez analizę otoczenia atomów węgla przed i po reakcji metylowania, jednoznaczne potwierdzenie utworzenia się w przestrzeni międzypakietowej czwartorzędowej soli amoniowej. Zastosowana modyfikacja nie spowodowała zmian w morfologii minerałów, nie uległa też znacznej zmianie całkowita powierzchnia właściwa. Stwierdzono, iż ilość centrów aktywnych związanych z azotem amoniowym wzrasta wraz ze wzrostem uporządkowania strukturalnego minerałów M > J > H. Związane jest to z ich reaktywnością w procesach interkalacji i graftingu, a tym samym z efektywnością tego procesu, który można śledzić m. in. poprzez analizę intensywności pików na dyfraktogramach.

Hybrydowe organiczno-nieorganiczne materiały mineralne MTM, JTM i HTM przetestowane zostały w reakcjach z roztworami wodnymi Cr(VI), As(V), P(V), S(VI) i N(V) (Fig. 1, etap 7). Badania sorpcyjne wskazały na wysoką efektywność wiązania anionów porównywalną do modyfikowanych minerałów smektytowych oraz wyższą niż dla zeolitów (Mozgawa *et al.*, 2011). Wysoka efektywność usuwania anionów związana była z możliwością wnikania anionów do przestrzeni międzypakietowej oraz ich przyciągania

przez azot amoniowy. Obecność anionów nie spowodowała zmiany pierwotnej odległości międzypakietowej charakterystycznej dla materiałów MTM, JTM i HTM, co wykazały badania XRD. Brak pęcznienia wskazał, iż wyłącznie przyłączone na skutek graftingu cząsteczki kontrolują odstęp międzypakietowy. Warto podkreślić, że dzięki temu materiał zyskał właściwości selektywne tzn. wyłącznie jony i/lub cząsteczki, których wymiary nie przekraczają wymiaru odstepu międzypakietowego mogą oddziaływać z azotem amoniowym. Ponadto, badania XRD i FTIR jednoznacznie wskazały na stabilność otrzymanych materiałów w środowisku wodnym. Mechanizm usuwania anionów obejmował przede wszystkim wymianę jonową anion \rightarrow Γ . Potwierdzeniem tego były analizy stężeń jonów, w tym Γ w roztworach poreakcyjnych metodami kolorymetrycznymi z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-Vis oraz metody ICP-MS. Molowe proporcje anion/ Γ wskazały na wymianę różnych form jonowych anionów w zależności od wartości pH. W szczególności dotyczyło to As(V) i P(V), dla których specjacja zmienia się istotnie wraz z pH, oraz w mniejszym stopniu Cr(VI). Dla wysokich wartości pH zaobserwowano silną konkurencję ze strony jonów OH⁻. Dodatkowo w przypadku reakcji z Cr(VI) wyróżniono dwa etapy usuwania anionów. W pierwszym etapie dochodzi do wymiany jonowej Cr(VI) \rightarrow Γ , a następnie natychmiast zachodzi redukcja jonów Cr(VI) do Cr(III). Udało się zidentyfikować obecność zarówno Cr(VI) jak i Cr(III) w sorbencie po reakcji metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS). Na obecność jonów chromu wskazała również analiza drgań absorpcyjnych na widmach zarejestrowanych metodą FTIR. Izotermi sorpcji odzwierciedlające zachowanie się sorbentów w szerokim zakresie stężeń sorbatu były zgodne z wyliczonymi, modelowymi izotermami Langmuira. Analiza kinetyki usuwania anionów wskazała na szybkie (~2-10 min) ustalenie się równowagi oraz zgodność procesu z równaniem pseudo-drugiego rzędu. Szczegółowa analiza kinetyki reakcji z wykorzystaniem teorii Webera-Morrisa i Boyda wskazała na wieloetapowość procesu usuwania jonów. Szczególnie złożone procesy charakterystyczne były dla materiału JTM, co wynikało z jego odmiennej w stosunku do materiałów MTM i HTM tekstury tj. obecności frakcji ziaren o średnicach ~0,3 μ m oraz znaczącego udziału małych mezoporów i mikroporów (< 2 nm).

W publikacji [P7] zaproponowano wykorzystanie materiału haloizytowego H o unikatowej morfologii rurkowej do usuwania kationów metali ciężkich. Jak pokazano w publikacjach [P5] i [P6] na skutek odpowiedniej modyfikacji można wygenerować właściwości anionowymienne. Natomiast w pracy [P7] w celu nadania haloizytowi właściwości kompleksowania kationów do przestrzeni międzypakietowej wprowadzono aminoalkohole: dietanoloaminę (DEA) lub trietanoloaminę (TEA) wykorzystując prekursor

HDS (Fig. 1, etap 5 i 8). Otrzymane pochodne HD i HT wykazywały odporność na działanie wody i nie wykazywały zdolności pęczniejących. Pierwotna wartość d haloizytu równa 7.2 \AA wzrosła do 10.3 \AA (HD) i 10.8 \AA (HT). Tym samym wartość odstepu międzypakietowego ustalona została odpowiednio na 3.1 \AA i 3.6 \AA , co pozwoliło na migrację kationów do przestrzeni międzypakietowej. Centrum aktywne w zastosowanym materiale stanowił atom azotu aminowego, którego wolna para elektronów wykazuje zdolność kompleksowania kationów. Materiały scharakteryzowane zostały metodami XRD, FTIR, CHNS, DTA/TG i NMR. Ponadto, wykonano analizy tekstury metodą adsorpcji/desorpcji azotu, która wykazała zmiany powierzchni właściwej oraz udziału poszczególnych grup porów w całkowitej objętości porów. Wykonane zostały również pomiary pojemności kationowymiennej (CEC) z wykorzystaniem cząsteczki błękitu metylenowego oraz punktu zerowego ładunku (PZC). Wyniki pokazały, iż modyfikacja nie wpływa znacznie na CEC i PZC, co w przypadku CEC może wskazywać, iż błękit metylenowy z uwagi na duże wymiary cząsteczki nie miał dostępu do azotu aminowego.

Zbadano efektywność usuwania jonów Pb(II), Cd(II), Zn(II) i Cu(II) z roztworów wodnych o różnych stężeniach metali i pH w systemach jedno- i wielopierwiastkowych (Fig. 1, etap 9). Dla czystego haloizytu zaobserwowano stosunkowo niskie wartości wielkości sorpcji w kolejności $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} \approx \text{Cd(II)}$. Kolejność ta korelowała z wartościami stałych hydrolizy metali. W tym przypadku mechanizm obejmował reakcje wymiany jonowej i/lub kompleksowania przez grupy Al-OH lub Si-OH na krawędziach ziaren w zależności od pH. Potwierdzeniem drugiego mechanizmu był znaczący spadek pH w roztworach równowagowych. W przypadku materiałów HD i HT zaobserwowano znaczący wzrost wielkości sorpcji wywołany stopniowym, jak pokazały badania kinetyczne, wnikaniem metali i ich kompleksowaniem przez azot aminowy aminoalkoholu. W rezultacie znacząco wzrosło pH równowagowe sugerując konkurencyjną adsorpcję jonów wodorowych. Analizy sorbentów po reakcjach metodami XRD i FTIR wykluczyły możliwość wytrącania się obcych faz metali, jako konkurencyjnego mechanizmu usuwania. Eksperymenty kinetyczne w systemie wielopierwiastkowym wskazały na preferencyjne wiązanie jonów Cu(II), które najłatwiej tworzą kompleksy z aminoalkoholami (Brannon *et al.*, 1971). Powstawanie kompleksów Cu(II) z aminoalkoholami w przestrzeni międzypakietowej potwierdzono wykonując analizy spektroskopowe w zakresie UV-Vis. Pozycje pasma absorpcyjnych dla materiałów HD i HT z zaadsorbowanymi jonami Cu(II) wykazywały zgodność z pasmami na widmach kompleksów Cu(II)-aminoalkohol otrzymanych poza strukturą haloizytu. Dodatkowo obecność Cu(II) wpłynęła na temperaturę rozkładu kompleksu mierzoną metodą

DTA/TG. Siła wiązania metali okazała się na tyle duża, iż możliwa była tylko częściowa desorpcja metali ze struktury. Do eksperymentów sorpcji, poza użyciem modelowych roztworów wodnych, zastosowano również próbkę naturalnej wody zanieczyszczoną metalami oraz tę samą próbką dodatkowo wzbogaconą w metale ciężkie. Badania wskazały, że obecność innych jonów, w tym kwasów organicznych nie wpływa na pogorszenie efektywności i selektywności sorpcji w stosunku do metali w wyniku zastosowania modyfikowanego haloizytu.

2.3.3. Podsumowanie

Przedstawione w postaci cyklu publikacji badania pokazały nowy sposób na znaczne zwiększenie właściwości sorpcyjnych minerałów kaolinitowych. Polega on na udostępnieniu przestrzeni międzypakietowej dla jonów oraz wygenerowaniu na skutek reakcji graftingu nowych centrów aktywnych. Tym samym wielkość sorpcji obserwowana dla otrzymanych pochodnych mineralnych jest porównywalna bądź wyższa w stosunku do modyfikowanych minerałów smektytowych i zeolitów, których powierzchnie właściwe są znacznie wyższe.

Za najważniejsze osiągnięcia przedstawione w cyklu publikacji uważam:

- Ustalenie optymalnych warunków syntezy nowych hybrydowych nanomateriałów kaolinitowych, w tym: metoksy-kaolinitu, interkalatów z solami amoniowymi, pochodnych z aminoalkoholami oraz pochodnych z cząsteczkami czwartorzędowych soli amoniowych przyłączonych kowalencyjnie do warstwy oktaedrycznej.
- Ustalenie cech strukturalnych i teksturalnych w/w materiałów mineralnych z wykorzystaniem szeregu metod analitycznych.
- Zbadanie właściwości sorpcyjnych otrzymanych materiałów w różnych warunkach eksperymentalnych (stężenie, pH, czas, systemy wielopierwiastkowe).
- Określenie mechanizmów usuwania jonów z roztworów wodnych przez otrzymane materiały, w tym wymianę jonową, redukcję, kompleksowanie na krawędziach ziaren i kompleksowanie przez azot aminowy.

Przewiduję, iż uzyskana i upowszechniona wiedza na temat możliwości modyfikacji minerałów kaolinitowych zaowocuje rozwojem badań nad projektowaniem i otrzymywaniem hybryd mineralnych o sterowanych właściwościach.

2.3.4. Literatura

- Abou Taleb, M.F., Mahmoud, G.A., Elsigeny, S.M., Hegazy, E.-S.A. (2008) Adsorption and desorption of phosphate and nitrate ions using quaternary (polypropylene-g-N,N-dimethylamino ethylmethacrylate) graft copolymer. *Journal of Hazardous materials*, **159**, 372-379.
- Adebowale, K.O., Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I. (2008) Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay. *Chemical Engineering Journal*, **136**, 99-107.
- Alloway, B.J. (2013) *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer.
- Bhattacharyya, K., Gupta, S. (2008) Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **140**, 114-131.
- Brannon, D.G., Morrison, R.H., Hall, J.L., Humphrey, G.L., Zimmerman, D.N. (1971) Spectra and bonding for copper(II)-aminoalcohol complexes-I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **33**, 981-990.
- Caglar, B., Çirak, Ç., Tabak, A., Afsin, B., Eren, E. (2013) Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. *Journal of Molecular Structure*, **1032**, 12-22.
- de Faria, E.H., Ricci, G.P., Marçal, L., Nassar, E.J., Vicente, M.A., Trujillano, R., Gil, A., Korili, S.A., Ciuffi, K.J., Calefi, P.S. (2012) Green and selective oxidation reactions catalyzed by kaolinite covalently grafted with Fe(III) pyridine-carboxylate complexes. *Catalysis Today*, **187**, 135-149.
- Franco, F., Ruiz Cruz, M.D. (2004) Factors influencing the intercalation degree ('reactivity') of kaolin minerals with potassium acetate, formamide, dimethylsulphoxide and hydrazine. *Clay Minerals*, **39**, 193-205.
- Gardolinski, J.E.F.C., Lagaly, G. (2005) Grafted organic derivatives of kaolinite I. Synthesis, chemical and rheological characterization. *Clay Minerals*, **40**, 537-546.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., Stanjek, H. (2006) Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, **54**, 761-772.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. (2012) Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous materials*, **211-212**, 317-331.
- Khanikar, N., Bhattacharyya, K.G. (2013) Cu(II)-kaolinite and Cu(II)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, **233**, 88-97.
- Kuzawa, K., Jung, Y.-J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., Lee, T.-G. (2006) Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, **62**, 45-52.
- Letaief, S., Detellier, C. (2007) Functionalized nanohybrid materials obtained from the interlayer grafting of aminoalcohols on kaolinite. *Chemical Communications*, **25**, 2613-2615.
- Li, Z., Bowman, R.S. (2001) Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Research*, **35**, 3771-3776.
- Matusik, J., Scholtzová, E., Tunega, D. (2012) Influence of Synthesis Conditions on the Formation of a Kaolinite-Methanol Complex and Simulation of Its Vibrational Spectra. *Clays and Clay Minerals*, **60**, 227-239.

- Matusik, J., Stodolak, E., Bahranowski, K. (2011) Synthesis of polylactide/clay composites using structurally different kaolinites and kaolinite nanotubes. *Applied Clay Science*, **51**, 102-109.
- Mohan, D., Pittman Jr, C.U. (2006) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous materials*, **137**, 762-811.
- Mozgawa, W., Król, M., Bajda, T. (2011) IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure*, **993**, 109-114.
- Murray, H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, **17**, 207-221.
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T. (2006) Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Research*, **40**, 549-552.
- Saad, R., Belkacemi, K., Hamoudi, S. (2007) Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**, 375-381.
- Shevade, S., Ford, R.G. (2004) Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water Research*, **38**, 3197-3204.
- Singh, B. (1996) Why Does Halloysite Roll? - A New Model. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 191-196.
- Tonlé, I.K., Letaief, S., Ngameni, E., Detellier, C. (2009) Nanohybrid materials from the grafting of imidazolium cations on the interlayer surfaces of kaolinite. Application as electrode modifier. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 5996-6003.
- Yuan, P., Southon, P.D., Liu, Z., Kepert, C.J. (2012) Organosilane functionalization of halloysite nanotubes for enhanced loading and controlled release. *Nanotechnology*, **23**, 375705.

3. Przebieg kariery i omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

(uwzględniono osiągnięcia naukowo-badawcze zgodnie z kryteriami zawartymi w rozporządzeniu MNiSW z dnia 1.09.2011 - Dz.U. nr 196, poz. 1165, §3 i §4)

3.1. Przed doktorem

Studia magisterskie na kierunku Górnictwo i Geologia rozpocząłem w 2001 roku na Wydziale Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska (WGGiOŚ) Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (AGH). W 2004 roku zainteresowałem się problematyką syntezy minerałów z grupy apatytów zawierających w strukturze jony metali ciężkich. Tematyka ta rozwijana była przez dr. hab. inż. Macieja Maneckiego oraz dr. hab. inż. Tomasza Bajdę i związana była bezpośrednio z zagadnieniami neutralizacji skażeń środowiska glebowego i wodnego. Jednym z celów badań było sprawdzenie hipotezy, iż reakcja anionów fosforanowych może być efektywną metodą ograniczania mobilności wybranych metali w środowisku gruntowo-wodnym. Badana technika remediacji, znana jako *PIMS (phosphate induced metal stabilization)*, zakłada, iż powstające w wyniku reakcji fosforany metali są stabilne chemicznie i praktycznie nierozpuszczalne w szerokim zakresie pH. Realizowane badania związane były z tematem promowanym przez dyrektywę Unii Europejskiej *EU Landfill Directive (1999/31/EC)*, która zezwala na stosowanie związków fosforu (np. minerału hydroksylapatytu) w pierwszym etapie neutralizacji odpadów zawierających między innymi toksyczne metale ciężkie. Będąc członkiem Studenckiego Koła Naukowego Geologów, pod opieką dr. hab. inż. Tomasza Bajdy wykonałem badania, które miały na celu otrzymanie syntetycznych chlorowych fosforanów ołowiu, kadmu, cynku i miedzi. Przeprowadziłem analizy struktur tych minerałów wykorzystując metody dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Wyniki badań zaprezentowałem na *XLV Sesji Studenckich Kół Naukowych Pionu Górniczego AGH* w 2004 roku, gdzie zająłem III miejsce w corocznie organizowanym konkursie (zał. 3, pkt III, poz. 48). W 2005 roku wygłosiłem referat dotyczący syntezy i charakterystyki chlorapatytów na konferencji: *VI International Conference of PhD Students and Young Scientists, Miękinia-Herlany (Polska)* (zał. 3, pkt III, poz. 47). Następnie wyniki badań dotyczące syntezy chlorapatytów oraz szeregu izomorficznych chlorapatytów ołowiu i kadmu zaprezentowałem na *Międzynarodowym Forum Młodych Uczonych*, które odbyło się w 2006 roku w *Instytucie Górniczym w Sankt Petersburgu (Rosja)* (zał. 3, pkt III, poz. 45).

Moje wystąpienie, oceniane w sekcji geologii, wyróżnione zostało I miejscem. W nagrodę przyznano mi roczne stypendium na tamtejszej Uczelni.

W swojej pracy magisterskiej, realizowanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Tomasza Bajdy, kontynuowałem tematykę związaną z techniką remediacji *PIMS* skupiając się na reakcjach jonów kadmu z fosforanami wprowadzanymi w różnej postaci tj. łatwo rozpuszczalnych soli i trudno rozpuszczalnych minerałów fosforanowych.

Za najważniejsze rezultaty prowadzonych prac badawczych, związanych z techniką *PIMS* uważam: (i) ustalenie odpowiednich warunków syntezy prowadzących do otrzymania minerałów o strukturze apatytów, (ii) zbadanie wpływu pH na skład chemiczny i strukturę powstających związków amorficznych i faz krystalicznych, (iii) zbadanie kinetyki reakcji wytrącania się fosforanów, (iv) ustalenie wpływu źródła fosforanów na krystalizację i (v) ustalenie wpływu obecności kadmu w postaci zaadsorbowanej na ferrihydrycie na reakcję z jonami fosforanowymi (zał. 3, pkt III, poz. 46).

W 2006 roku zostałem absolwentem WGGiOŚ AGH, uzyskując tytuł magistra inżyniera w zakresie specjalności Mineralogia i Geochemia Stosowana. Moja praca magisterska została wyróżniona przez Polskie Towarzystwo Mineralogiczne. Wyniki badań dotyczące immobilizacji kadmu przy użyciu fosforanów zostały opublikowane w prestiżowym, amerykańskim czasopiśmie *Journal of Hazardous Materials*, które jest jednym z liczących się periodyków publikujących osiągnięcia z zakresu ochrony i inżynierii środowiska (zał. 3, pkt II, poz. 15).

Studia doktoranckie rozpocząłem w 2006 roku na WGGiOŚ AGH w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii (KMPiG), a moim opiekunem naukowym i przyszłym promotorem został prof. dr hab. inż. Krzysztof Bahranowski. Realizowana przeze mnie praca naukowo-badawcza dotyczyła przede wszystkim projektowania i otrzymywania materiałów hybrydowych na bazie rozpowszechnionych w środowisku naturalnym minerałów ilastych. Związana jest ona z zapotrzebowaniem ochrony środowiska i innych gałęzi przemysłu na materiały, które znajdują zastosowanie zarówno jako sorbenty, katalizatory, sita molekularne, jak i kompozyty organo-mineralne. Na szczególną uwagę zasługują praktyczne aspekty realizowanych przeze mnie prac badawczych, których celem jest opracowanie i przetestowanie technik wytwarzania zaawansowanych materiałów mezoporowatych, otrzymywanych z naturalnie dostępnych surowców ilastych, występujących w Polsce. Pracę realizowałem w ramach grantu MNiSW: „*Minerały warstwowe jako prekursorzy mezoporowatych nanostruktur krzemionkowych*”, kierowanego przez prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Bahranowskiego, w którym byłem wykonawcą.

W pracy doktorskiej zaprezentowałem sposób otrzymywania i charakterystykę struktury oraz tekstury nanorurek kaolinitowych stanowiących materiał mezoporowaty. Zastosowana modyfikacja chemiczna doprowadziła do rozbicia agregatów ziarnowych, a następnie spowodowała delaminację, czyli wzajemne odseparowanie pakietów budujących strukturę minerału. W konsekwencji nastąpiło „zwinięcie” pakietów na poziomie nanometrycznym i uzyskanie porów o średnicach w zakresie od 25 do 40 nm. Ustalono, iż ilość otrzymywanych nanorurek zależała od efektywności kroków eksperymentalnych, a tym samym od reaktywności minerałów kaolinitowych, która była związana z ich uporządkowaniem strukturalnym. Okazało się, iż decydującą rolę odgrywał proces graftingu, czyli kowalencyjnego przyłączania cząsteczek organicznych do warstwy oktaedrycznej minerału poprzez wiązanie Al-O-C. Zastosowane procedury eksperymentalne nie doprowadziły do zniszczenia struktury minerałów kaolinitowych, co potwierdziły między innymi badania przy zastosowaniu metody XRD. Badania teksturalne jednoznacznie wskazały na mezoporowaty charakter badanych materiałów. Zastosowane procedury eksperymentalne spowodowały wzrost parametrów teksturalnych w przypadku próbek kaolinitu Maria III. Zaobserwowano wyraźny wzrost powierzchni właściwej i objętości całkowitej porów dla pochodnych tego materiału mineralnego. Rozwój tekstury nie uwidocznił się w znaczącym stopniu w przypadku kaolinitu Jaroszków i haloizytu Dunino.

Otrzymane materiały mineralne o rozmiarach nanometrycznych z powodzeniem wykorzystane zostały do syntezy biodegradowalnych nanokompozytów o wyraźnie wyższych parametrach mechanicznych w stosunku do wyjściowego polimeru, którym był polilaktyd (PLA). W przypadku nanokompozytu z 1% dodatkiem nanorurek zaobserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 29 MPa (czysty PLA) do 43 MPa oraz ponad trzykrotny wzrost modułu Younga z 0.7 GPa (czysty PLA) do 2.3 GPa. Zbadano strukturę nanokompozytów metodami spektroskopowymi (FTIR) oraz wykorzystując mikroskopię sił atomowych (AFM). Metoda AFM wskazała na wysoką dyspersję nanocząstek mineralnych w masie polimerowej, co spowodowało zwiększenie oddziaływania minerał-polimer, a tym samym wzrost wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga nanokompozytów. Wzrost parametrów mechanicznych powiązano również z oddziaływaniem grup hydroksylowych minerału z grupami funkcyjnymi polimeru, co potwierdziły badania FTIR. Otrzymane nanokompozyty mogą stanowić alternatywę dla niebiodegradowalnych polimerów węglowodorowych, jako materiał do produkcji różnego typu opakowań m.in. do przechowywania żywności. W 2009 roku w czasopiśmie prezentującym tematykę z zakresu mineralogii iłów – *Clays and Clay Minerals* ukazała się moja praca prezentująca sposób

otrzymywania i charakterystykę struktury nanorurek kaolinitowych, jak również wpływ uporządkowania struktury minerałów kaolinitowych na tworzenie się nanorurek (zał. 3, pkt II, poz. 14).

Tematyka dotycząca mezoporowatych nanorurek mineralnych otrzymanych z minerałów kaolinitowych z polskich złóż i ich aplikacji do otrzymywania nanokompozytów polimerowych była przedmiotem mojej pracy doktorskiej, którą obroniłem 27 września 2010 roku. Rada WGGiOŚ AGH oficjalnie wyróżniła moją pracę doktorską w dniu 25 października 2010 roku.

W trakcie studiów doktoranckich otrzymałem wyróżnienia, poprzez które doceniono jakość prowadzonych przeze mnie badań. Za szczególną działalność na rzecz ochrony środowiska otrzymałem w 2007 roku *Stypendium Sapere Auso* od Małopolskiej Fundacji Stypendialnej. W związku z prowadzonymi badaniami przyznano mi również *Małopolskie Stypendium Doktoranckie* w ramach Działania 2.6 Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego w 2009 roku. Natomiast w 2010 roku otrzymałem *Stypendium Naukowe Miasta Krakowa* przyznawane „szczególnie uzdolnionym studentom i uczestnikom studiów doktoranckich krakowskich uczelni wyższych i innych jednostek naukowych”.

Wyniki ciągle rozwijanej tematyki z zakresu mineralogii ilów były przeze mnie prezentowane na szeregu konferencji i sympozjów krajowych (3 wystąpienia) oraz zagranicznych (8 wystąpień i 2 prezentacje posterowe), a następnie opublikowane (zał. 3, pkt III, poz. 35-39, 41). Równolegle kontynuowałem badania dotyczące immobilizacji metali ciężkich przez fosforany z uwzględnieniem eksperymentalnego ustalenia stałej rozpuszczalności fosforanów kadmu oraz usuwania kadmu przez rozpuszczający się fluoroapatyt i hydroksylapatyt (zał. 3, pkt III, poz. 40, 42-44).

W trakcie studiów doktoranckich ukończyłem studia podyplomowe z zakresu analityki chemicznej w przemyśle i ochronie środowiska (WIMiC, AGH) oraz brałem udział w 6 szkoleniach organizowanych głównie zagranicą w znanych ośrodkach naukowych (zał. 4). Wyjazdy pozwoliły mi na zdobycie wiedzy dotyczącej m.in. badania materiałów geologicznych w skali nano (*Uniwersytet Ludwika Maksymiliana, Monachium*), metod analitycznych bazujących na promieniowaniu synchrotronowym (*Instytut Technologii, Karlsruhe*), ustalania parametrów krystalograficznych struktur krystalicznych (*Powder Diffraction & Rietveld Refinement Methods Workshop - organizator Miami Oxford University*), obsługi oprogramowania w zakresie geomonitoringu (*Akademia Górnicza, Freiberg*) i nowoczesnych aplikacji minerałów ilastych (*Instytut Nauki o Materiałach, Madryt*).

3.2. Po doktoracie

Po obronie doktorskiej od 1 października 2010 roku zatrudniony zostałem na stanowisku asystenta w KMPiG na WGGiOŚ AGH. Kontynuowałem prace nad optymalizacją warunków syntezy nanorurek kaolinitowych oraz ich wykorzystaniem jako nanowypełniacza do syntezy nanokompozytów polimerowych. Rezultatem badań były dwie publikacje w czasopismach *Clays and Clay Minerals* i *Applied Clay Science* (zał. 3, pkt II, poz. 12 i 13). Pierwsza prezentuje sposób otrzymywania i szczegółową charakterystykę tekstury nanorurek kaolinitowych. W publikacji podkreślono kluczowy wpływ reakcji graftingu oraz odpowiedni dobór związku (alkohol, diol) na efektywność tworzenia się nanorurek. Natomiast druga publikacja przedstawia sposób wykorzystania otrzymanych nanomateriałów, zarówno o morfologii płytkowej jak i rurkowej, do syntezy nanokompozytów polimerowych. Ponadto, zawarte zostały w niej wyniki bazujące na analizach FTIR wskazujące na przyspieszone tempo degradacji nanokompozytów w stosunku do czystego PLA w warunkach kompostowania. Tematyką nanorurek i ich wykorzystaniem zainteresował się zespół węgierski z Uniwersytetu w Veszprem, którym kieruje prof. Janos Kristóf. Wspólnie przeprowadziliśmy serię testów, których wyniki zaprezentowane zostały w późniejszym okresie na konferencji w Pradze (zał. 3, pkt III, poz. 25).

W grudniu 2010 roku przyznano mi roczny grant badawczy w ramach konkursu *Iuventus Plus*, organizowanego przez MNiSW, na realizację tematu pt.: „*Minerały z podgrupy kaolinitu jako prekursory hybrydowych materiałów organiczno-mineralnych*”. Projekt pozwolił na przeprowadzenie badań, które objęły: (i) syntezę nanorurek mineralnych na bazie minerału kaolinitowego – dickitu, (ii) syntezę kompleksu kaolinit-metanol, (iii) syntezę interkalatów minerałów kaolinitowych z solami amoniowymi (chlorkami benzyloalkiloamoniowymi) oraz aminami pierwszorzędowymi, (iv) syntezę nanokompozytów na bazie polimerów: polilaktydu (PLA), polikaprolaktanu (PCL), polisulfonu (PSU) oraz polifluorku winylidenu (PVDF) z wypełniaczem, który stanowił modyfikowany kaolinit.

Badania (i) objęły wykorzystanie dickitu (złoże Nowa Ruda), będącego minerałem z podgrupy kaolinitu do syntezy nanorurek mineralnych. Scharakteryzowano zdolność dickitu do brania udziału w reakcji graftingu z metanolem oraz tworzenia interkalatów z heksyloaminą. Podano parametry teksturalne i opisano zmiany morfologii ziaren otrzymanych materiałów po przeprowadzonych reakcjach. Stwierdzono, iż wykorzystanie kompleksu dickit-sulfotlenek dimetylu (DMSO) umożliwia przeprowadzenie reakcji niskotemperaturowego graftingu z metanolem. Zmiana charakteru powierzchni wywołana tą

reakcją umożliwiła interkalowanie minerału heksyloaminą. Określono i zaproponowano model ułożenia łańcuchów alkilowych aminy w przestrzeni międzypakietowej dickitu wykorzystując metody XRD, FTIR oraz elementarnej analizy chemicznej (CHNS). Zaobserwowano efektywne tworzenie się nanorurek mineralnych w procesie deinterkalacji kompleksów z heksyloaminą. Skutkowało to wzrostem powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów materiału. Wyniki badań opublikowano w 2012 roku w czasopiśmie *Applied Clay Science* (zał. 3, pkt II, poz. 11).

Wyjątkowo interesujące były badania nad kompleksem kaolinitu z metanolem (KM) (ii). Ten materiał hybrydowy został z powodzeniem zastosowany do otrzymywania pochodnych kaolinitu z aminami oraz w syntezach nanokompozytów polimerowych. Jak wykazałem we wcześniejszych pracach, kompleks KM jest kluczowym materiałem mineralnym w procesie otrzymywania m.in. nanorurek kaolinitowych. Wyniki tych nowatorskich badań opublikowano w czasopiśmie *Clays and Clay Minerals* (zał. 3, pkt II, poz. 10). Były one również prezentowane na dwóch konferencjach (zał. 4) i zostały opublikowane w postaci materiałów konferencyjnych (zał. 3, pkt III, poz. 32 i 34).

Badania (iii) miały na celu przeprowadzenie syntezy interkalatów kaolinitowych z myślą o ich wykorzystaniu jako wypełniaczy do otrzymywania nanokompozytów polimerowych. Aplikacja ta wymaga odpowiedniej modyfikacji minerału w celu zwiększenia powinowactwa chemicznego w stosunku do polimeru. Zmiana charakteru powierzchni kaolinitu została osiągnięta poprzez wprowadzenie do przestrzeni międzypakietowej minerału wybranych soli amoniowych z grupą benzyłową oraz aminy pierwszorzędowej – dodecyloaminy. Wyniki badań opublikowano w dwóch artykułach zamieszczonych w czasopiśmie *Applied Clay Science* (zał. 3, pkt II, poz. 6 i 7). Zaprezentowane zostały również na dwóch konferencjach (zał. 4) i zamieszczone w materiałach konferencyjnych (zał. 3, pkt III, poz. 31 i 33).

Badania nad kompleksem KM (ii) i interkalatami z solami amoniowymi (iii) stanowią część osiągnięcia naukowego i zostały szczegółowo opisane w rozdziale 2 załącznika 2.

Otrzymane podczas realizacji projektu wybrane interkalaty z solami benzyloalkiloamoniowymi wykorzystane zostały jako wypełniacze do otrzymywania nanokompozytów z wybranymi polimerami (iv). Określono wpływ warunków (typ rozpuszczalnika, udział wagowy wypełniacza, czas syntezy, sposób suszenia) na tworzenie się nanokompozytów. Stwierdzono chemiczną kompatybilność pomiędzy polimerami a hybrydowymi pochodnymi kaolinitu. Nie zaobserwowano jednak znaczącego wzrostu parametrów mechanicznych otrzymanych nanokompozytów. Dodatkowo przeprowadzono

testy degradacji otrzymanych materiałów w warunkach odpowiadających procesom kompostowania. Eksperymenty wskazały na znaczący wzrost tempa biodegradacji nanomateriałów polimerowych wynikający z obecności w matrycy polimerowej organicznych pochodnych kaolinitu.

Od 1 października 2011 roku zatrudniony zostałem na stanowisku adiunkta w KMPiG na WGGiOŚ AGH. Również w październiku 2011 roku otrzymałem od Narodowego Centrum Nauki trzyletni grant badawczy (SONATA 1) na realizację tematu pt.: „*Właściwości sorpcyjne mineralnych nanomateriałów hybrydowych otrzymanych na bazie minerałów z podgrupy kaolinitu*”.

Badania umożliwiły ustalenie optymalnych warunków syntezy dla otrzymywania sorbentów kationowych i anionowych form toksycznych pierwiastków. Jako materiał wyjściowy wykorzystano kaolinity wyłącznie z polskich złóż. Ustalono zostały cechy strukturalne oraz teksturalne otrzymanych materiałów przy wykorzystaniu metod: XRD, FTIR, DTA/TG, CHNS, spektroskopii ^{13}C NMR i adsorpcji/desorpcji azotu. Eksperymenty pozwoliły na określenie zdolności sorpcyjnych w/w materiałów w stosunku do wybranych kationów – Pb(II), Cd(II), Zn(II) i Cu(II) oraz anionów – Cr(VI), As(V), P(V), S(VI) i N(V). Zbadano efektywność sorpcji, poznano mechanizmy usuwania jonów, kinetykę reakcji, określono wpływ pH i siłę wiązania sorbat-sorbent. W badaniach sorpcyjnych wykorzystano metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA), spektroskopii emisyjnej z wzbudzeniem plazmowym (ICP-MS) i spektroskopii UV-Vis. Ponadto, metoda spektroskopii fotoelektronów (XPS) pozwoliła na wyjaśnienie mechanizmów sorpcji. Szczegółowy opis badań zawarto w rozdziale 2 załącznika 2, ponieważ wyniki stanowią główny element wskazanego osiągnięcia naukowego.

Wszystkie badania związane z projektem SONATA 1 zostały zakończone, a wyniki opublikowano w postaci 4 artykułów recenzowanych w czasopismach *Journal of Colloid and Interface Science*, *Journal of Molecular Structure*, *Chemical Engineering Journal* i *Applied Clay Science* (zał. 3, pkt II, poz. 3, 4, 5 i 8), 3 artykułów stanowiących rozdziały w monografii (zał. 3, pkt I, poz. 1-3) oraz 16 abstraktów konferencyjnych (zał. 3, pkt III, poz. 2, 3, 5-8, 10-13, 15, 16, 21, 23, 26 i 28). Wyniki dotyczące badań sorpcyjnych modyfikowanych kaolinitów prezentowane były przez mnie na 8 konferencjach zagranicznych, w tym jeden z referatów był wystąpieniem zaproszonym (*Texas A&M University, College Station, TX, USA*). Ponadto, wyniki prezentowane były w postaci 6 referatów wygłoszonych przez współautorów oraz 6 prezentacji posterowych (w tym 3 przeze mnie).

Od 2011 roku byłem wykonawcą w projekcie międzynarodowym (HARMONIA 1) kierowanym przez dr. hab. inż. Macieja Maneckiego pt.: „*Precyzyjne oznaczenie stałych rozpuszczalności K_{sp} w zakresie 5 - 65°C oraz DH_f , DG_f , DS i C_p dla apatytów w szeregach izomorficznych Ca-Pb-P-As-OH-Cl*”. Moim zadaniem była analiza syntetycznych faz apatytowych z wykorzystaniem metody FTIR. W szczególności określenie czystości otrzymanych faz i interpretacja zmian strukturalnych wywołanych podstawieniami izomorficznymi oraz obecnością CO₂. W ramach realizacji projektu wyniki zostały zaprezentowane na konferencjach i opublikowane w postaci materiałów konferencyjnych, których jestem współautorem (zał. 3, pkt III, poz. 17, 20 i 30).

Od 2012 roku, jako wykonawca, uczestniczę w realizacji projektu pt.: „*Wytwarzanie i utylizacja zeolitowych sorbentów związków ropopochodnych*” przyznanego w ramach I Programu Badań Stosowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Projekt realizowany jest pod kierownictwem dr. hab. inż. Wojciecha Franusa (Politechnika Lubelska). Celem badań jest przedstawienie kompleksowego sposobu wykorzystania surowca zeolitowego otrzymanego z użyciem istniejącej linii technologicznej. Praktyczne wykorzystanie związane jest z możliwością uzyskania na jego bazie nowego typu sorbentów mineralnych do usuwania substancji ropopochodnych. Istotnym aspektem jest także wykorzystanie zużytych sorbentów w produkcji materiałów keramzytowych, które stanowią składnik stosowany w technologii produkcji betonów lekkich. Obecnie zeolitowy materiał wyjściowy, otrzymywany z popiołu lotnego, jest modyfikowany przez wybrane czwartorzędowe sole amoniowe przy użyciu specjalnie skonstruowanej linii produkcyjnej. Prowadzone są równocześnie eksperymenty sorpcji węglowodorów aromatycznych BTX i charakterystyka sorbentów z wykorzystaniem metody FTIR, co w szczególności jest moim zadaniem. Udało się ustalić korelację pomiędzy wybranymi pasmami organicznymi obecnymi na widmach absorpcyjnych modyfikowanych zeolitów a zawartością węgla i azotu w modyfikatach zeolitowych. Wyniki badań, których jestem współautorem, opublikowane zostały w czasopiśmie *Microporous and Mesoporous Materials* (zał. 3, pkt II, poz. 2) oraz w rozdziale monografii *Sorbenty Mineralne* (zał. 3, pkt I, poz. 4). Opublikowane zostały również w postaci materiałów konferencyjnych (zał. 3, pkt III, poz. 1, 9, 14 i 19).

W ramach tematyki obejmującej chemiczne modyfikacje minerałów ilastych biorę udział w badaniach dotyczących montmorillonitów podpieranych (*PILC*) w zespole pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Bahranowskiego. Celem tych badań było wykorzystanie specyficznych właściwości (warstwowa budowa, właściwości kationowymienne, duża powierzchnia właściwa) naturalnych montmorillonitów do

projektowania i syntezy katalizatorów mineralnych, zdolnych do wspomagania całkowitego spalania lotnych zanieczyszczeń organicznych zawierających chlor. Wcześniejsze badania wykazały, że katalizatory oparte o nośniki typu modyfikowanych montmorillonitów podpieranych tytanem i/lub cyrkonem są zdecydowanie lepsze od dostępnych katalizatorów komercyjnych. Wyniki badań, prezentujących charakterystykę strukturalną i teksturalną mineralnych materiałów podpieranych, stały się przedmiotem publikacji w czasopiśmie *Microporous and Mesoporous Materials* (zał. 3, pkt II, poz. 1). Byłem również współautorem 2 prezentacji posterowych związanych z tematyką materiałów typu *PILC* (zał. 3, pkt III, poz. 4 i 24).

W listopadzie 2014 roku otrzymałem od Narodowego Centrum Nauki trzyletni grant badawczy (OPUS 7) na realizację projektu pt.: „*Fotoaktywne nanomateriały hybrydowe otrzymane na bazie minerałów o budowie warstwowej*”. Prace badawcze prowadzone będą w latach 2015-2017. Cele projektu obejmują: (i) modyfikację chemiczną wybranych minerałów warstwowych, która umożliwi wprowadzenie do ich struktury fotoaktywnych cząsteczek, (ii) charakterystykę otrzymanych nanomateriałów hybrydowych z użyciem metod chemicznych i mineralogicznych oraz modelowania molekularnego, (iii) badania zachowania się nanomateriałów pod wpływem promieniowania z zakresu UV i Vis w różnych warunkach eksperymentalnych i próbę wyjaśnienia obserwowanych zmian poprzez symulacje molekularne oraz (iv) zaprojektowanie mineralnych nanomateriałów fotoaktywnych o odległościach międzyatomowych kontrolowanych przez promieniowanie z zakresu UV-Vis. Do badań użyte zostaną następujące struktury warstwowe: (i) naturalne minerały kaolinitowe z polskich złóż (kaolinit i haloizyt) i syntetyczne nanorurki kaolinitowe, (ii) naturalne (montmorillonit i beidellit) i syntetyczne (laponit) minerały smektytowe, (iii) syntetyczny Nakanemit i (iv) syntetyczny fosforan cyrkonu. Wytypowane fazy warstwowe wykazują duże zróżnicowanie składu chemicznego i uporządkowania strukturalnego. Projekt jest innowacyjny i jego wyniki znacząco zwiększą wiedzę odnośnie projektowania nowych nanomateriałów i ich możliwego zastosowania jako sensorów czułych na promieniowanie UV-Vis. Zakłada się, że zmiana odległości międzypakietowej wywołana promieniowaniem zależna będzie nie tylko od typu wprowadzonej cząsteczki fotoaktywnej, ale również od obecności wprowadzonych poprzez procesy interkalacji i/lub graftingu cząsteczek zmieniających charakter chemiczny powierzchni minerału. W rezultacie eksperymenty umożliwią zaprojektowanie hybrydowych nanomateriałów wykazujących, pod wpływem promieniowania UV-Vis, różne zmiany odległości międzypakietowej. W ten sposób badania

doprowadzą do otrzymania różnorodnych, opartych na strukturach minerałów warstwowych, fotoaktywnych nanoczuJNIKÓW.

Po doktoracie ciągle staram się zdobywać wiedzę związaną z nowoczesnymi technikami analitycznymi i ich aplikacjami w badaniach struktur krystalicznych. Tym samym brałem udział w 2 zagranicznych szkoleniach: *Layered materials and their applications in advanced technologies* (Accademia Nazionale dei Lincei, Rzym, Włochy) i *Workshop on Advances Applications of Synchrotron Radiation in Clay Science* (Urbana-Champaign, IL, USA) (zał. 4).

W 2011 roku otrzymałem *Stypendium Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego*. Znalazłem się tym samym w gronie 256 osób z Polski, których praca naukowa została w ten sposób doceniona. Z kolei w roku 2013 otrzymałem prestiżowe *stypendium START* wręczone corocznie przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej na Zamku Królewskim w Warszawie. W roku 2013 w gronie laureatów znalazło się 127 osób realizujących prace badawcze z wszystkich dziedzin nauki. Ponadto, w latach 2011-2014 otrzymałem 4 *nagrody Rektora AGH* za działalność naukową (zał. 4).

Moja obecna wiedza z zakresu chemii i mineralogii pozwala mi projektować i otrzymywać nowe nanomateriały na bazie naturalnych bądź syntetycznych minerałów z szczególnym uwzględnieniem minerałów ilastych i zeolitów. Za swoje najważniejsze umiejętności uważam znajomość podstaw teoretycznych, praktycznych aspektów (przygotowanie materiału do badań, obsługa urządzeń) wielu metod analitycznych dostarczających informacji o składzie chemicznym, strukturze i teksturze substancji. Dzięki temu przez odpowiedni dobór metod analitycznych prowadzić mogę charakterystykę zarówno materiałów geologicznych, jak również nowych materiałów mineralnych otrzymywanych w związku z rozwojem interdyscyplinarnej dziedziny nauki – inżynierii mineralnej.

4. Parametryczne podsumowanie dorobku naukowo-badawczego

Dorobek	Ilość/wartość		Suma
	Przed doktoratem	Po doktoracie	
Ogólna liczba publikacji	16	52	68
Publikacje z listy JCR	2	12	14
Publikacje inne niż z listy JCR	1	1	2
Rozdziały w książkach/monografiach	-	4	4
Skrypty	-	1	1
Materiały konferencyjne krajowe	4	2	6
Materiały konferencyjne zagraniczne	9	32	41
Wykonane recenzje publikacji krajowych	-	3	3
Wykonane recenzje publikacji z listy JCR	2	27	29
Udział w konferencjach krajowych	3	1	4
Udział w konferencjach o zasięgu międzynarodowym	9	13	22
Udział w szkoleniach międzynarodowych (workshop)	6	2	8
Wygłoszone referaty na konferencjach krajowych	2	1	3
Wygłoszone referaty na konferencjach o zasięgu międzynarodowym	8	8	16
Krajowe prezentacje posterowe	-	-	
Zagraniczne prezentacje posterowe	2	8	10
Wygłoszone inne referaty (sympozja, seminaria)	1	3	4
Kierownictwo krajowych projektów badawczych	-	3	3
Współdział w projektach badawczych jako wykonawca (krajowe/międzynarodowe)	1 / 0	1 / 1	3
Sumaryczny impact factor	4.406	32.726	37.132
Sumaryczna liczba punktów za publikacje wg MNiSW	56	423	479
Liczba cytowań/autocytowań wg bazy Web of Science	5 / 0	117 / 35	122 / 35
Liczba cytowań/autocytowań wg bazy Scopus	6 / 0	126 / 33	132 / 33
Indeks Hirscha wg bazy Web of Science	1	6	6
Indeks Hirscha wg bazy Scopus	1	7	7

Oświadczam, iż powyższe dane są kompletne i zgodne z prawdą.

Jacek Chładowski