

Dr hab. Adam Witek

02 496 Warszawa

Ul. Piechoty Wybranieckiej 4



Recenzja rozprawy habilitacyjnej Pana dr inż. Pawła Sikory pt.

„Modyfikacja materiałowa kompozytów cementowych nanometrycznymi cząstkami”

Pan dr inż. Paweł Sikora urodzony 18 grudnia 1989 roku, swój pierwszy tytuł zawodowy inżyniera, uzyskał w roku 2012 na podstawie pracy inżynierskiej pod tytułem: „Wybrane właściwości zapraw cementowych modyfikowanych nanomateriałami”. Praca ta została przedstawiona na Wydziale Budownictwa i Architektury Zachodniopomorskiego uniwersytetu technologicznego w Szczecinie. Warto nadmienić, że praca ta była uhonorowana I miejscem w konkursie „na najlepszą pracę inżynierską” organizowanym przez Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury ZUT i Polski Związek Inżynierów i Techników Budownictwa oddz. Szczeciński.

Kontynuując swoje zainteresowania nanotechnologią przygotował swoją pracę magisterską pod kierunkiem profesor Elżbiety Horszyczaruk zatytułowaną : „Wpływ nanosfer krzemionki na wybrane właściwości zapraw cementowych”. Pracę tą obronił, na Wydziale Budownictwa i Architektury Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, w roku 2014 uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera budownictwa w specjalności technologia i organizacja budownictwa. Z kolei w/w praca magisterska była aż trzykrotnie nagrodzona: I miejscem w konkursie „na najlepszą pracę dyplomową” organizowanym przez Fundację Cement Wapno Beton oraz Akademię Górniczo –Hutniczą, Nagrodą Prezydenta Szczecina Piotra Krystka za najlepszą pracę dyplomową ukierunkowaną na nowoczesne technologie i innowacje i I miejscem w konkursie „na najlepszą pracę dyplomową” organizowanym przez Dziekana Wydziału Budownictwa i Architektury oraz oddz. w Szczecinie PZITb i ZOITB, SITK.

Pierwszy stopień naukowy, doktora nauk technicznych mgr inż. Paweł Sikora uzyskał w roku 2017 broniąc tezy doktorskiej pt.: „Ocena wpływu nanomateriałów na wybrane właściwości budowlanych kompozytów cementowych” Promotorem rozprawy była Pani profesor Elżbieta Horszyczaruk wspomagana w tym dziele przez promotora pomocniczego w osobie Pani dr inż. Joanny Sokołowskiej. Teza doktorska została przedstawiona i obroniona na Wydziale Inżynierii Lądowej Politechniki Warszawskiej. Fundamentalne wyniki dla tezy doktorskiej były opublikowane w ośmiu pracach z których dwie ukazały się w Construction and Building Materials dwie w Cement Wapno Beton i po jednej w Chemical Papers,

Materials, Nanoscale Research Letters i Applied Surface Science. Wszystkie w/w czasopisma pozostawały w chwili publikacji na liście A ówczesnego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego wykazując impact factor od 0,461 do 4,439. Łącznie przed uzyskaniem doktoratu pan Paweł Sikora opublikował szesnaście prac będąc ich współautorem z czego sześć razy jako pierwszy współautor. Dorobek publikacyjny jak na doktorat naprawdę imponujący tym bardziej, że prowadzone badania w ramach pracy doktorskiej miały charakter podstawowy i ogniskowały się wokół metod wprowadzania nanomateriałów do kompozytów cementowych. Następnie badał właściwości otrzymanych cementów z dodatkiem nanomateriałów. Warto także wspomnieć, że doktorant sam także wytwarzał, wykorzystywane w dalszych badaniach, nanoskładniki metodą zol-żel. Warto także nadmienić, że w trakcie badań których finałem była rozprawa doktorska doktorant opracował metodę otaczania wtrąceń Nano przez inne nanocząstki w celu utworzenia trwałego nanoklastra jako składnika nanokompozytu. Metodę tą pan Sikora twórczo rozwinie już na potrzeby dalszych badań, których wyniki będą podstawą wniosku habilitacyjnego, o czy w niniejszej recenzji jeszcze wspomnę.

Praca doktorska a także projekt badawczy dla młodych naukowców realizowany w latach 2015 – 2018 pozwoliły habilitantowi na dokładne rozeznanie w stanie wiedzy na temat wytwarzania nanokompozytów cementowych, w tym w szczególności na deficyty tejże wiedzy jakie pozostają do uzupełnienia badawczego. Fakt istnienia takich deficytów poznawczych wynika wprost z tego iż zastosowania nanotechnologii w wytwarzaniu materiałów budowlanych mają relatywnie krótką historię.

Nanotechnologia jest obecna i skutecznie aplikowana w takich dyscyplinach jak medycyna (terapia nowotworowa), farmakologia (technologia postaci leku w tym szczepionek), optoelektronika (ceramiki aktywne optycznie), lecz w technologii cementu, pomimo komercyjnie dostępnych materiałów nanometrycznych mogących być komponentami tychże cementów, próby wciąż nie wychodzą poza przestrzeń laboratoryjną. Być może brakuje tu dostatecznego impulsu wymuszającego. W przypadku szczepionki firmy Pfizer, impulsem takim była sama pandemia. W efekcie powstał produkt w którym pakiet RNA został otoczony nanostrukturą białkową tworząc formę pseudoszczepionki a w zasadzie leku genetycznego. Jak widać na tym medycznym przykładzie, metody nanokapsułowania jednych nanostruktur drugimi pokazują obecnie swój lwi pazur. W tym kontekście zwraca uwagę nanokapsułowanie poprzez nanostruktury SiO₂ nanorurek węglowych opracowane w pracy *P. Sikora et al.*, „*Mechanical and microstructural properties of cement pastes containing carbon nanotubes and carbon nanotubes-silica core-shell structures exposed to elevated temperatures*”, *Cement and Concrete Composites* (2019) 95 pp 193-204. W pracy tej habilitant rozwiązał problem słabej przyczepności nanorurek węglowych do nanokompozytów cementu. W zbiorze jedenastu prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne jest to w moim przekonaniu najmocniejszy wynik, choć autorzy w tej pracy skupiają uwagę czytelnika na właściwościach końcowych samych kompozytów nieco lekceważąc sama technologię otrzymywania komponentów. Na podkreślenie zasługuje fakt

absolutnie wiodącego wkładu habilitanta w ten wynik i sformułowanie w/w publikacji, co pozostaje odpowiednio udokumentowane w pakiecie załączonych oświadczeń współautorów.

Innym choć może nie tak spektakularnym osiągnięciem objętym zakresem publikacji będących przedmiotem habilitacji jest cykl prac odnoszących się do możliwości poprawienia właściwości cementów zaprawianych słoną wodą, przez ich domieszkowanie nanokrzemionką zarówno w postaci „suchej „ jak i zawiesiną nanokoloidalną. Problem produkcji betonów z użyciem wody morskiej jest wyzwaniem, dla tych obszarów gospodarczych, które cierpią na permanentny deficyt wody słodkiej. Takim obszarem niewątpliwie jest Egipt i nie dziwi współautorstwo przytaczanych publikacji, naukowca z tego kraju. Oczywiście wiodącym autorem w tej tematyce pozostaje habilitant. Problem użycia słonej wody do hydratacji cementu jest dość skomplikowany z kilku powodów. Po pierwsze woda morska jest medium dość zróżnicowanym. Mamy tu do czynienia na przykład z dość słabo zasoloną wodą z Bałtyku w porównaniu z silnie zasolonymi wodami Morza Śródziemnego czy oceanów. Ponadto tak hydratyzowane cementy nie są odpowiednią matrycą dla betonów zbrojonych stalą węglową, co ogranicza zakres stosowalności tego typu technologii. Niemniej jednak produkcja gazobetonów i betonów niezbrojonych pozostaje nadal obszarem na którym potencjalnie można istotnie zaoszczędzić na słodkiej wodzie. Habilitant wykazał w przytaczanych pracach a w szczególności w *P. Sikora et al. „The effects of seawater and nanosilica on the performance of blended cements and composites” Applied Nanoscience (2020) DOI: 10.1007/s13204-020-01328-8*, że mamy tu do czynienia z efektem synergii pomiędzy domieszką nanokrzemionki a składnikami wody morskiej. W efekcie właściwości mechaniczne takie jak wytrzymałość na ściskanie czy zginanie ulegają nieznacznej poprawie w przypadku cementów domieszkowanych nanokrzemionką i zaprawianych wodą morską w stosunku do cementów klasycznych tzn. bez nanododatku krzemionki i zaprawianych słodką wodą. Także następuje zmniejszenie nasiąkliwości modyfikowanych cementów hydratyzowanych wodą morską. To wskazuje na uaktywnienie przez wodę morską własności pucolanowych samej nanokrzemionki, co jest także powodem poprawy właściwości mechanicznych.

Wyniki te mają spory potencjał praktyczny i nie tylko w wymiarze regionów egzotycznych. Deficyt wody słodkiej może być wkrótce udziałem także naszego kraju, którego zasoby wody są, już dziś porównywalne z zasobami Egiptu, który jest często wymieniany jako obszar o skromnych zasobach wody słodkiej.

Współcześnie dominuje pogląd, że budownictwo dwudziestego pierwszego wieku będzie zdominowane przez niedobór dwóch podstawowych materiałów wody i piasku. W tym obszarze wyniki doktora Sikory i współautorów niewątpliwie sugerują, że problem jednego z podstawowych deficytów może być rozwiązany na drodze rozwoju nanotechnologii, a konkretnie zwiększenia dostępności nanokrzemionki, co jest wynikiem niewątpliwie zasługującym na rangę osiągnięcia habilitacyjnego.

Innym zagadnieniem badanym i wskazanym jako osiągnięcie habilitacyjne przez dr Sikorę, był wpływ domieszkowania nanokrzemionką lekkich cementów, czyli takich których gęstość pozorna jest mniejsza od 1000 kg/m^3 . Cementy te posiadają strukturę porowatą z porowatością otwartą lub pół-otwartą w zależności od gęstości.

O ile jak słusznie zauważył habilitant wpływ domieszkowania nanokrzemionką na właściwości cementów klasycznych został już przebadany, o tyle dla cementów lekkich jego prace miały charakter pionierski. Habilitant wraz ze współpracownikami wykonał odpowiednie próbki o zawartości wagowej nanokrzemionki 1, 2 i 4 procent i porównał ich szereg właściwości z próbka bazową niedomieszkowaną. Raportowane w zgłoszonych publikacjach (np. Mohamed Abd Elrahman, Sang-Yeop Chung, Paweł Sikora, Teresa Rucińska and Dietmar Stephan, „Influence of Nanosilica on Mechanical Properties, Sorptivity, and Microstructure of Lightweight Concrete” ; *Materials* (2019) 12, 3078, DOI: 10.3390/ma121930787) własności mechaniczne ulegają poprawie w efekcie domieszkowania nanokrzemionką przy niezmienionej przewodności cieplnej i zmniejszającej się wraz z zawartością nanokrzemionki nasiąkliwością próbek cementowych. Ważnym wnioskiem z tej części badań jest obserwowany efekt nasycenia wskazujący na brak dalszej poprawy właściwości mechanicznych po przekroczeniu pewnej zawartości nanokrzemionki w składzie wyjściowym cementów lekkich. Ten wniosek na poziomie technicznym posiada konsekwencje ekonomiczne, ponieważ zawiesina nanokrzemionki na dzień dzisiejszy jest dość kosztowna, zatem czynnik price/ performance pozostaje optymalnym przy domieszkowaniu na poziomie 3%. I tak z dorobku naukowego habilitanta wypływa bezpośrednia wskazówka dla przyszłych producentów cementów lekkich Nanomodyfikowanych.

W cyklu swoich prac habilitant niewątpliwie wykazał przydatność domieszkowania nanokrzemionką i innymi nanomateriałami, w celu poprawy właściwości kompozytów cementowych. Co więcej starał się antycypować potencjalne zagrożenia dla środowiska warunków BHP przy masowej produkcji cementów z nano-komponentami. W pracach: Sikora p., Augustyniak A., Cendrowski K., Nawrotek P., Mijanowska E.; „Antimicrobial activity of Al_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 and ZnO nanoparticles In scope of their further application In cement based bulding materials” ; *Nanomaterials* (2018)8, 212, DOI: 10.3390/nano8040213 i Augustyniak A., Sikora P., Jabłońska J., Cendrowski K., John E., Stephan D., Mijanowska E., „The effects of calcium –silica-hydrate(C-S-H) seeds on reference microorganisms.; *Applied Nanoscience* (2020) DOI: 10.1007/s13204-020-01347-5; habilitant wraz z współautorami podjął próbę wykazania wpływu wyżej wymienianych nanometryków na wybrane typowe patogeny takie jak: E. coli, S. ureus, P. aeruginosa, C. albicans. Prace te miały charakter wybitnie fenomenologiczny i nie wchodziły w dyskusję kwantowo-chemicznych przyczyn obserwowanych wyników. Trochę szkoda, ponieważ o ile mechanizmy te są znane dla nanocząstek z pierwszej publikacji. Na przykład mechanizm niszczenia patogenów w obecności nanocząstek ZnO i TiO_2 był wyjaśniany przez profesora Henryka Tomaszewskiego, który wskazywał na istotną rolę grup hydroksylowych generowanych bliskim ultrafioletem

na powierzchni nanocząstek materiałów o przerwie energetycznej około 3 eV. Mechanizm ten tłumaczy niższą aktywność Al_2O_3 w niszczeniu mikro-patogenów. W tym przypadku szeroka przerwa energetyczna (9,5 eV) nie pozwala na absorpcję bliskiego ultrafioletu i skutecznie blokuje generację powierzchniową grup hydroksyloowych zabójczych dla mikroorganizmów. W przeciwieństwie do nanomateriałów tlenkowych mechanizmy niszczenia patogenów przez kompleksy C-S-H sygnalizowane w drugiej w/w pracy są pewnym nowum i nie zostały jak dotąd wyjaśnione na poziomie mikroskopowym. Druga z wyżej wymienionych prac otwiera pole do nowych badań i spekulacji teoretycznych w tym zakresie, co stanowi jej niewątpliwą zaletę.

A tak naprawdę na kwestię toksyczności nanometryków zarówno tlenkowych jak i kompleksów C-S-H, należałoby spojrzeć nieco inaczej. Testery toksyczności użyte w obu w/w pracach takie jak *Escherichia coli*, czy *Gronkowiec złocisty*, to wyjątkowo odporne w leczeniu patogeny. Co więcej patogeny te są powszechną przyczyną zakażeń szpitalnych. Tak więc toksyczność nanometryków w stosunku do tych patogenów winna być rozpoznana jako cecha pozytywna a nie jako zagrożenie. Szczątkowa obecność badanych przez habilitanta nanometryków np. w przestrzeni nowo zbudowanego czy remontowanego szpitala, bardziej pomoże w utrzymaniu aseptyczności niż stworzy zagrożenie z punktu widzenia BHP.

Jaki jednak punkt widzenia, na toksyczność nanometryków, byśmy nie przyjęli, to wyniki badań habilitanta bronią się same i będąc punktem wyjścia do ciekawej, jak mi się wydaje, dyskusji, stanowią niewątpliwie osiągnięcie habilitacyjne.

Dyskutowane powyżej wyniki badań zostały przez habilitanta opublikowane, po uzyskaniu doktoratu w cyklu jedenastu prac w różnych periodykach. W skład tegoż pakietu publikacji wchodzi jedna praca w *Cement and Concrete Composites* (impast factor =5,172), dwie prace w *Construction and Building Materials* (if=4,419), trzy prace w *Applied Nanoscience* (if=2,88), dwie w *Nanomaterials* (if=4,034) i jedna w *Materials* (if=2,972). Trzy pozostałe prace opublikowane w czasopiśmie o nienotowanym impast faktor. Wkład habilitanta we wszystkich tych publikacjach z wyjątkiem jednej był dominujący, co zostało odpowiednio udokumentowane. Odpowiednie oświadczenia współautorów załączone w dokumentacji nie pozostawiają tu żadnych wątpliwości. W dziewięciu na jedenaście zgłoszonych do osiągnięcia prac habilitant jest pierwszym autorem.

Na uwagę zasługuje też pozostały dorobek publikacyjny habilitanta. Pan doktor Paweł Sikora jest autorem w sumie dwudziestu dziewięciu publikacji w obszarach tematycznych i innych niż przedmiot wskazanego osiągnięcia habilitacyjnego. Po uzyskaniu doktoratu, a zatem w ostatnich trzech latach jest to trzynaście prac z których dziewięć ma wskazany impast factor w zakresie <2,404, 4,046>. W pięciu na trzynaście tych prac Pan doktor Sikora jest autorem wskazanym do korespondencji, a więc można wnosić, że jest tu wiodącym autorem.

Do tej listy publikacji należy dodać autorstwo rozdziałów w monografiach, których łącznie Pan Paweł Sikora napisał trzynaście, z czego po obronie tezy doktorskiej jest to sześć

rozdziałów. Habilitant także był, już po uzyskaniu doktoratu, współredaktorem dwóch monografii naukowych wydawanych przez Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Wyrazem aktywności Pana doktora Sikory w środowisku naukowym jest Jego udział w licznych konferencjach naukowych na których brał udział w sumie czterdzieści siedem razy. Z czego w ostatnich trzech latach po uzyskaniu doktoratu, przedstawiał swoje wyniki na 23 konferencjach. Jest to niewątpliwie aktywność imponująca i jedynym cieniem tej aktywności jest fakt, że ani razu nie było to wystąpienie konferencyjne z referatem zaproszonym.

Wyżej wymieniony dorobek naukowy był wynikiem realizacji projektów badawczych których habilitant uczestniczył w latach 2015 -2021. Projektów tych było sześć w trzech pan doktor Sikora był wykonawcą a w trzech kierownikiem, wliczając jako kierownictwo projektu także projekt badawczy dla młodych naukowców.

Jeśli rozpatrywać dorobek dydaktyczny habilitanta to na szczególną uwagę zasługuje fakt promotorstwa dwunastu prac dyplomowych na rodzimym dla Niego wydziale. Habilitant pełni także funkcję promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim pani mgr inż. Katarzyny Skoczylas. Pan doktor Sikora był także opiekunem stażu naukowego studentki z Chile odbywanym na Technicznym Uniwersytecie Berlińskim, gdzie także prowadził regularne zajęcia w przedmiocie Lightweight Concrete Technology w latach 2017-2019. Wcześniej na tymże uniwersytecie prowadził zajęcia z Construction Technology w ramach programu Erasmus. Wreszcie, czego nie sposób pominąć, na Wydziale Budownictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie prowadził zajęcia z Ekonomiki Budownictwa (kurs I i II), Organizacji i Kierowania Budową i Zarządzania w Budownictwie.

W życiorysie naukowym pana doktora Pawła Sikory jeden epizod zasługuje na szczególne wyróżnienie. Pan doktor odbył w 2017 -2019, staż podoktorski na Uniwersytecie Technicznym w Berlinie pod kierunkiem profesora Dietmara Stephana. Staż ten został następnie uzupełniony o półroczny staż im Bakker. Tym samym Pan doktor Sikora odbył blisko dwuletni staż zagraniczny podoktorski. Na tle innych habilitantów jego pokolenia pan Sikora wyróżnia się tu in plus. Solidny zagraniczny staż podoktorski nie jest ostatnio standardem wśród współczesnych habilitantów, przynajmniej według mojego doświadczenia jako recenzenta. W tym aspekcie doktor Sikora słusznie zawiąza standardy ścieżki kariery naukowej.

Reasumując; doświadczenie zawodowe, aktywność naukową i organizacyjną, dorobek dydaktyczny i publikacyjny a przede wszystkim wyniki naukowe składające się na osiągnięcie naukowe pt. „Modyfikacja materiałowa kompozytów cementowych nanometrycznymi cząstkami” wypełniają w pełni wymogi ustawowe uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego przez doktora inżyniera Pawła Sikorę.

Adam Witek