

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Piotra Szatkowskiego

pt.: **“Hydrothermal synthesis of selected inorganic compounds  
using spongin-based scaffolds”**

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej  
Politechniki Poznańskiej

### **1. Tematyka rozprawy**

Tematyka recenzowanej rozprawy jest aktualna i dotyczy hydrotermalnej syntezy wybranych związków nieorganicznych na organicznych nośnikach na bazie sponginy w celu wytworzenie nowych materiałów kompozytowych nieorganiczno-organicznymi. Faza organiczna stanowi trójwymiarowy szkielet dla osadzonej na niej fazy nieorganicznej. Poszukiwanie substancji o nowych właściwościach powstałych dzięki połączeniu różnych rodzajów materiałów różniących się właściwościami jest w centrum zainteresowania wielu badaczy. Nowe kompozyty powstają często w wyniku wzorowania się na przykładach, które można znaleźć w otaczającej nas naturze. Naukowcy podpatrują świat przyrody i w nim szukają pomysłów na nowe bio-inspirowane materiały. Przykładem może być biomimetyczne odwzorowanie budowy naturalnych tkanek poprzez połączenie nieorganicznych materiałów w postaci nanocząstek z polimerami pochodzenia naturalnego, w celu opracowania biomateriałów dla inżynierii tkankowej i medycyny regeneracyjnej.

Poszukiwanie wzorców do naśladowania w ostatnich latach skierowane jest również na biomateriały oraz bioprocessy, występujące w warunkach ekstremalnych tj. wysoka temperatura czy działanie środowiska innego niż obojętne. W naturze istnieje szereg

przykładów organizmów żyjących w źródłach hydrotermalnych czy podwodnych kominach hydrotermalnych, które do dnia dzisiejszego są słabo poznane. Ich badaniem zajmuje się nowa i prężnie rozwijająca się dziedzina zwana „Biomimetyką Ekstremalną”, której twórcami są m.in. promotorzy Doktoranta, Profesorowie Hermann Ehrlich oraz Teofil Jesionowski. Naukowcy dąży m.in. do zdefiniowania mechanizmów i zasad odpowiedzialnych za formowanie biominerałów w środowiskach ekstremalnych z biologicznego punktu widzenia, co umożliwi opracowanie metod wytwarzania nowych materiałów o unikatowych właściwościach.

Recenzowana praca bardzo dobrze wpisuje się w nowe trendy naukowe związane z rozwojem biomimetyki ekstremalnej. Zastosowanie przez Doktoranta biomateriału, sponginy wyizolowanej z gąbki morskiej, z biologicznego punktu widzenia w warunkach ekstremalnych, w procesie syntezy hydrotermalnej związków nieorganicznych do otrzymywania organiczno-nieorganicznych materiałów kompozytowych, jest nowatorskim podejściem o dużym znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym.

## **2. Struktura, cel i zakres pracy**

Recenzowana praca doktorska napisana jest w języku angielskim. Język i układ pracy są poprawne. Rozprawa jest obszerna i liczy, łącznie ze streszczeniem w języku polskim, aż 169 stron. Składa się z 12 głównych rozdziałów, które są podzielone na podrozdziały wprowadzające do tematu pracy oraz opisujące badania własne Autora. Rozprawa zakończona jest bogatą bibliografią, zawierającą aż 474 pozycji literaturowych zebranych na 34 stronach. Użycie w pracy tak licznych odniesień do wyników prac już opublikowanych świadczy to dużej dojrzałości naukowej Doktoranta. Rozprawa jest wzbogacona ilustracjami w liczbie 64, co podnosi walory przygotowanego opracowania.

Tak jak już nadmieniono rozprawa składa się z 12 rozdziałów. Rozdział 1 zawiera wstęp do pracy, w którym Autor uzasadnia podjęcie tematyki badawczej w obszarze biomimetyki ekstremalnej oraz wybór sponginy jako biomateriału do otrzymywania kompozytów organiczno-nieorganicznych w warunkach ekstremalnych. W Rozdziałach 2 i 3 Autor zawarł obszerny i interesujący przegląd literaturowy dotyczący aktualnego stanu wiedzy o gąbkach morskich, sponginie, syntezie hydrotermalnej oraz strategii biomimetyki ekstremalnej.

W kolejnym rozdziale Doktorant poprawnie definiuje cel pracy, który brzmi: „Zastosowanie nośnika z sponginy wyizolowanej z gąbki o nazwie *Hippospongia communis* do syntezy wybranych organiczno-nieorganicznych kompozytów w warunkach hydrotermalnych”. Ponadto stawia hipotezę badawczą, w której zakłada, że spongina będzie wystraszająco stabilna w warunkach wysokiej temperatury, podwyższonego ciśnienia i agresywnych warunkach chemicznych, co pozwoli na efektywne zastosowanie jej w syntezie hydrotermalnej.

Na kolejnych kilkunastu stronach w Rozdziale 5 Autor opisuje, w sposób zwięzły, materiał użyty do badań oraz metody syntezy materiałów kompozytowych na bazie sponginy z warstwami z krzemionki, kwarcu, fosforanu wapnia, tlenku żelaza(III), ditlenku tytanu, oraz  $MnO_2$ . Omawia także metody, które zastosował do scharakteryzowania szeregu właściwości wytworzonych materiałów. Szeroki program badań obejmował m.in. szczegółowe badania morfologii (SEM, HRTEM, NIBS), właściwości fizyko-chemicznych i strukturalnych (FTIR, XPS, EDS, XRD, spektroskopia Ramana), termicznych (TGA, DSC), mechanicznych, biologicznych (cytotoksyczności i szybkości namnażania się komórek MG63), fotokatalitycznych czy elektrochemicznych.

W kolejnych rozdziałach pracy zawarte są wyniki charakteryzacji wybranych właściwości wytworzonych materiałów. W Rozdziale 6 Doktorant charakteryzuje właściwości fizykochemiczne otrzymanej sponginy. Zwraca szczególną uwagę na jej nieodwracalną degradację termiczną, która rozpoczyna się w temperaturze  $150^\circ C$ .

Wyniki hydrotermalnej silifikacji sponginy zawarte zostały w Rozdziale 7. Kompozyty z warstwą  $SiO_2$  różniły się morfologią fazy nieorganicznej w zależności od warunków prowadzonej syntezy tj. w środowisku zasadowym cząstki były kuliste, zaś w środowisku kwaśnym – podłużne. Widoczna była degradacja sponginy, gdy użytą ją do hydrotermalnej syntezy kwarcu w  $200^\circ C$ .

W Rozdziale 8 Autor opisał kompozyt spongina-fosforan wapnia. Właściwości mechaniczne kompozytu różniły się znacząco od czystej sponginy. Były wyższe. Przedstawiono także wyniki biologiczne, które niestety wykazały cytotoksyczność wytworzonych materiałów.

Kompozyt spongina-hematyt został opisany w kolejnym rozdziale. Na uwagę zasługują pozytywne wyniki testów wytworzonego materiału jako składnika elektrody superkondensatora. Zaś Rozdział 10 zawiera badania kompozytu spongina-tlenek tytanu(IV). Po dokładnej charakteryzacji struktury i właściwości materiał użyty został z

powodzeniem do fotokatalitycznego usuwania barwnika C.I. Basic Blue 9 z roztworów wodnych podczas naświetlania promieniowaniem UV.

Jednym z najciekawszych materiałów wytworzonych przez Autora jest kompozyt zbudowany ze skarbonizowanego szkieletu gąbki i tlenek manganu(IV), w postaci nanocząstek o złożonej morfologii. Otrzymany materiał charakteryzował się dobrą stabilnością w badaniach elektrochemicznych, utrzymując 84% początkowej pojemności po 3000 cykli ładowania i rozładowania przy dużych gęstościach prądu. Jest to perspektywiczny materiał na superkondensatory.

W ostatnim rozdziale Autor w sposób syntetyczny podsumowuje uzyskane wyniki oraz nakreśla perspektywy dotyczące przyszłych kierunków badań w zakresie wykorzystania sponginy.

### **3. Ocena merytoryczna i uwagi krytyczne**

Jak już wcześniej nadmieniono tematyka rozprawy jest aktualna i ważna, zarówno z punktu widzenia zdobywania nowej wiedzy jak i praktycznego zastosowania wyników badań. Znakomicie wpisuje się w nowoczesne kierunki badań w obszarach chemii, inżynierii materiałowej, nanotechnologii i biomimetyki.

Bardzo ambitny program badań został w pełni zrealizowany. Cel pracy został osiągnięty. A wyniki badań potwierdzają słuszność postawionej hipotezy badawczej. Autor wykazał się wiedzą i umiejętnościami zarówno w zakresie wytwarzania nanomateriałów oraz materiałów kompozytowych, jak i ich dokładnej charakteryzacji. Autor stosując metody hydrotermalnej syntezy wytworzył nowe materiały kompozytowe organiczno-nieorganicznych na bazie sponginy oraz krzemionki, kwarcu, fosforanu wapnia, tlenku żelaza(III), ditlenku tytanu, oraz  $MnO_2$ , a następnie zbadał ich właściwości stosując zaawansowane technik pomiarowe. Przeprowadził również testy biologiczne i elektrochemiczne, w celu oceny możliwości aplikacyjnych nowych kompozytów, co znacząco podnosi poziom naukowy rozprawy.

Czytając pracę nasuwają się pewne pytania dotyczące jej treści merytorycznych:

- Dlaczego zastosowana spongina będzie lepszym biomateriałem od jedwabiu, który łatwiej jest pozyskać i wytrzymuje on wyższe temperatury?

- Skąd wynika niespójność w opisie stabilności termicznej sponginy? Doktorant stwierdził, że spongina jest trwała do: i) 150 °C, w części eksperymentalnej, ii) 240 °C, w streszczeniu na końcu rozprawy, iii) 360 °C, we wstępie.
- Jakie testy biologiczne należałoby jeszcze przeprowadzić, aby udowodnić osteoindukcyjny charakter opracowanego kompozytu spongina-fosforan wapnia? Przedstawione wyniki MTS aktywności MG63 nie są wystarczającym na to dowodem.
- Jak obniżyć cytotoksyczność otrzymanych materiałów spongina-fosforan wapnia? Obecny poziom przeżywalności fibroblastów nie może być akceptowalny, jeżeli myśli się o użyciu kompozytów w regeneracji tkanki kostnej.
- Jaki wpływ na wyniki badań mechanicznych mogła mieć warstwa CaP i siła jej adhezji do sponginy? Obserwacje mikroskopowe obszarów zniszczenia materiału kompozytowego po próbie wytrzymałościowej mogłyby pomóc w lepszej interpretacji wyników badań mechanicznych.

Biorąc pod uwagę stronę edytorską pracy, stwierdzam, że praca napisana jest starannie oraz poprawnie pod względem językowym. Autor nie ustrzegł się drobnych błędów np.:

- Niektóre rysunki są zbyt małe i niewyraźne np. rys. 39.
- Błąd w opisie jednostek miary jednej z osi na wykresie zamieszczonym na rys. 63.
- Pozycje literaturowe zawierają błędy (np. 116, 118, 122, czy 135).

Chcę podkreślić jednak, że powyższe uwagi i usterki nie obniżają mojej wysokiej oceny rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Szatkowskiego. Autor wykazał się dużą wiedzą teoretyczną i praktyczną z zakresu wytwarzania i charakteryzowania porowatych materiałów kompozytowych organiczno-nieorganicznych na bazie sponginy. Wielowątkowość podjętej tematyki badawczej wymagała od Doktoranta wykorzystania szeregu nowoczesnych metod i urządzeń badawczych tj. SEM, TEM, BET, FTIR, spektroskopia Ramana, XRD, XPS, EA, TGA, DSC, badania mechaniczne, badania biologiczne, elektrochemiczne. W konsekwencji badań, wytworzono nowe szkieletowe materiały kompozytowe, które po dodatkowych badaniach potencjalnie mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w różnych dziedzinach tj. medycyna, fotokataliza, czy przechowywanie energii. Szczególnie interesujące są właściwości

elektrochemiczne jednego z otrzymanych kompozytorów i związane z tym możliwości zastosowania go jako materiału na superkondensatory.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska posiada wiele aspektów poznawczych i stanowi oryginalny wkład Autora w rozwój technologii chemicznej i inżynierii materiałowej. Za największe osiągnięcie rozprawy uważam zastosowanie po raz pierwszy sponginy do otrzymania organiczno-nieorganicznych materiałów kompozytowych i zaproponowanie praktycznych zastosowań dla otrzymanych kompozytów.

#### 4. Wniosek końcowy

Uwzględniając powyższą opinię, uważam, że rozprawa mgr. inż. Tomasza Piotra Szatkowskiego zatytułowana: **“Hydrothermal synthesis of selected inorganic compounds using spongin-based scaffolds”**, spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki”. Wnioskuje więc do Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o niniejszej przyjęcie rozprawy dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony.

Ponadto uważam, że względu na bardzo duży zakres badań, ich wysoki poziom oraz duże znaczenie dla rozwoju dyscypliny naukowej, które moim zdaniem znacznie przekraczają zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim, oraz wyróżniającą aktywność naukową mgr. inż. Tomasza Piotra Szatkowskiego, recenzowana praca doktorska zasługuje na wyróżnienie.

Wojciech Świąszkowski

