

mgr inż. Michał Kukielski

(tytuł zawodowy, imię i nazwisko)

Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej

(Wydział/Katedra/Zakład)

Politechnika Warszawska

(Uczelnia)

Warszawa, dn. 13.06.2023

### STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

#### pt. „Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych i otrzymanych z nich kompozytów ceramika – grafen”

promotor: dr hab. inż. Paulina Wiecińska, profesor uczelni

promotor pomocniczy: dr inż. Anna Więclaw-Midor

W technologii wytwarzania materiałów ceramicznych i kompozytowych coraz większy nacisk kładzie się na wykorzystanie tzw. koloidalnych metod formowania (ang. *colloidal processing*). Techniki te pozwalają lepiej kontrolować rozmieszczenie fazy wzmacniającej w osnowie w porównaniu do metod prasowania. Wykorzystanie koloidalnych metod formowania w przypadku otrzymywania kompozytów ceramika – grafen może dodatkowo pozwolić na uniknięcie etapu suszenia tlenku grafenu, będącego jednym z głównych czynników odpowiedzialnych za jego aglomerację. Wodne układy koloidalne ceramika – tlenek grafenu charakteryzują się wysokimi lepkościami i dużą tendencją do aglomeracji (w szczególności dla wysokich udziałów tlenku grafenu). Problemy te utrudniają przygotowanie zawiesin o wysokiej zawartości dobrze zdyspergowanego tlenku grafenu. Formowanie kompozytów z udziałem grafenu z układów wodnych nie jest dobrze opisane w literaturze naukowej przedmiotu. Z tego względu szczególne znaczenie ma opracowanie rozwiązań, które pozwoliłyby na formowanie kompozytów ceramika – grafen przez odlewanie.

Celem niniejszej rozprawy było opracowanie metody chemicznej funkcjonalizacji tlenku grafenu pozwalającej na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w wielofazowych układach koloidalnych wykorzystywanych w formowaniu kompozytów ceramika – grafen oraz określenie oddziaływań między tlenkiem grafenu (GO) i funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu (f-GO), a pozostałymi składnikami układów. Dodatkowym celem aplikacyjnym było otrzymanie kształtek kompozytowych ceramika – grafen metodami odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania folii oraz, w dalszej kolejności, spiekania swobodnego w atmosferze nieutleniającej.

W badaniach wykorzystano zawiesinę tlenku grafenu o stężeniu  $4,5 \text{ g/dm}^3$  jako jeden ze składników zawiesin i prekursor grafenu w otrzymywanych kompozytach. Tlenek grafenu poddano chemicznej funkcjonalizacji, która polegała na przyłączeniu glukozaminy do grup karboksylowych znajdujących się na powierzchni tlenku grafenu w wyniku substytucji nukleofilowej. Analiza widm FT-IR i Ramana oraz analiza elementarna potwierdziły efektywną funkcjonalizację tlenku grafenu. Dodatkowo, wyniki badań rozkładu wielkości cząstek i właściwości reologicznych zawiesin niefunkcjonalizowanego (GO) i funkcjonalizowanego (f-GO) tlenku grafenu wykazały, że zawiesiny f-GO są znacznie mniej zaglomerowane.

W badaniach zastosowano również dwa proszki ceramiczne:  $\text{ZrO}_2$  o symbolu TZ-PX-245 i średniej wielkości cząstek 40 nm i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o symbolu TM-DAR i średniej wielkości cząstek 120 nm. Oba proszki wykorzystane były jako jeden ze składników przygotowanych zawiesin ceramicznych. W badaniach

zastosowano szereg związków upłynniających: wodorocytrynian diamonu, polietylenoiminę, Duramax D-3005, kwas glukuronowy i kwas laktobionowy. Dla użytych proszków ceramicznych i tlenków grafenu określono zależność potencjału dzeta od pH. W przypadku proszków ceramicznych zależność tę wyznaczono również z dodatkiem każdego z wymienionych związków upłynniających. Na podstawie uzyskanych wyników przewidziano, dla których układów będzie występowała heterokoagulacja.

W kolejnym etapie badań charakterystyce pod względem właściwości reologicznych poddano zawiesiny stosowane podczas odlewania z gęstwy. Na tym etapie badań wykazano, że heterokoagulacja układów proszek ceramiczny – tlenek grafenu jest zjawiskiem niekorzystnym, w szczególności dla zawiesin o wysokiej zawartości tlenku grafenu, gdzie dochodzi do unieruchomienia cząstek ceramicznych przez płatki tlenku grafenu. Wykazano również, że spośród przebadanych związków upłynniających najlepsze właściwości wykazują zawiesiny z dodatkiem wodorocytrynianu diamonu, czyli anionowego upłynniacza elektrostatycznego. Wszystkie badane zawiesiny były rozrzedzane ścinaniem lub tiksotropowe, przy czym właściwości tiksotropowe widoczne były głównie dla zawiesin, dla których występowała heterokoagulacja.

Następnie zbadano wpływ dodatku spoiwa (Sinapol SP-650) i monomeru (akrylanu 2-hydroksyetylu) na właściwości zawiesin stosowanych w metodach formowania przez odlewanie folii (*tape casting*) i odlewanie żelowe (*gelcasting*). Wyniki wykazują, że częściowa adsorpcja tych związków na powierzchni tlenku grafenu i ich interakcje z innymi składnikami dyspersji skutkują wzrostem lepkości zawiesin. Dodatkowo, określony został czas jałowy polimeryzacji dla zawiesin wykorzystywanych do odlewania żelowego.

Otrzymane materiały w stanie surowym zostały scharakteryzowane pod względem gęstości i mikrostruktury. Wyroby o osnowie z tlenku cyrkonu wykazywały duży wpływ rodzaju tlenku grafenu, a te o osnowie z tlenku glinu duży wpływ udziału tlenku grafenu na gęstość względną. Sugeruje to występowanie innych mechanizmów tworzenia struktury w przypadku obu materiałów osnowy. Badania mikrostruktury pozwoliły określić, że tlenek grafenu występuje miejscowo w próbkach w formie kilkuwarstwowych płatków.

Ponadto, przeprowadzono analizę termiczną tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Na jej podstawie potwierdzono, że w temperaturze 220°C zachodzi redukcja termiczna tlenku grafenu, polegająca na termicznym rozkładzie tlenowych grup funkcyjnych znajdujących się na jego powierzchni, zaś w przedziale 450-550°C w powietrzu rozpoczyna się proces rozkładu zredukowanego tlenku grafenu (r-GO) do produktów gazowych.

Ostatnim etapem badań była charakterystyka spieczonych materiałów pod względem: gęstości, mikrostruktury, składu fazowego, twardości, odporności na kruche pękanie i przewodności elektrycznej. Otrzymane kompozyty posiadały twardość zbliżoną do materiałów referencyjnych i zwiększoną odporność na kruche pękanie (maksymalnie o 76%). Kompozyty te nie wykazywały jednak przewodności elektrycznej najprawdopodobniej ze względu na zbyt niski udział r-GO w otrzymanych tworzywach. W celu zwiększenia zawartości r-GO w kompozytach konieczne byłoby zwiększenie udziału tlenku grafenu w zawiesinach. Nie było to jednak możliwe na etapie realizacji badań do niniejszej rozprawy, z dwóch powodów. Pierwszym z nich jest konieczność stosowania silnie rozcieńczonej zawiesiny GO w procesie jego chemicznej funkcjonalizacji. Drugim jest zachowanie udziału proszku ceramicznego w zawiesinach wynoszącego minimum 25%<sub>obj.</sub>, aby odlane kształtki kompozytowe nie uległy deformacji. Wobec tego otwiera się nowy wątek badawczy – w jaki sposób spełnić powyższe wykluczające się warunki.

Wynikiem przeprowadzonych badań było opracowanie metody funkcjonalizacji tlenku grafenu pozwalającej na zmniejszenie stopnia aglomeracji tlenku grafenu w wodzie, przy jednoczesnym zachowaniu korzystnych właściwości reologicznych zawiesin ceramicznych z udziałem GO. Zgodnie ze stanem wiedzy Autora był to pierwszy przykład wykorzystania tego typu funkcjonalizacji tlenku grafenu

w celu poprawy właściwości reologicznych zawiesin stosowanych w formowaniu kompozytów ceramika – grafen przez odlewanie. W przyszłości to podejście może pozwolić na poprawę właściwości kompozytów ceramika – grafen i umożliwić im znalezienie szerszego zastosowania. Ponadto, praca pozwala na lepsze zrozumienie oddziaływań pomiędzy tlenkiem grafenu, a pozostałymi składnikami zawiesin wykorzystywanymi w koloidalnych metodach formowania materiałów.

**Słowa kluczowe:** dyspersje ceramiczne, kompozyty ceramika – grafen, tlenek grafenu, funkcjonalizacja, właściwości reologiczne, formowanie przez odlewanie

*Michał Kucelko*