

Warszawa 18.09.2023

Dr hab. inż. Julita Smalc-Koziorowska
Instytut Wysokich Ciśnień
Polska Akademia Nauk
Sokołowska 29/37
01-142 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Andrzeja Kukielskiego pt. „Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych i otrzymywanych z nich kompozytów ceramika – grafen” opracowana na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Andrzeja Kukielskiego dotyczy określenia wpływu funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości kompozytów ceramika-grafen z tlenkiem cyrkonu lub tlenkiem aluminium wytwarzanych metodami odlewania z gęstwy, odlewania żelowego oraz odlewania z folii. Celem prowadzonych prac w ramach przygotowywanej rozprawy doktorskiej było opracowanie metody chemicznej funkcjonalizacji tlenku grafenu pozwalającej na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w wielofazowych układach koloidalnych wykorzystywanych w formowaniu kompozytów ceramika-grafen. Szczegółowym celem badań było określenie oddziaływań między tlenkiem grafenu i funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu, a pozostałymi składnikami układów.

Praca została zrealizowana poprzez wykonanie bardzo dużej ilości próbek materiałów kompozytowych ceramika-grafen o różnych składzie wytwarzanych różnymi metodami. Właściwości wytworzonych materiałów zostały skrupulatnie przebadane różnorodnymi metodami badań materiałów na etapie przygotowywania materiału wsadowego jak i po procesie spiekania. Cel pracy oraz przeprowadzone badania wpisują się w obecny trend wytwarzania kompozytów ceramicznych z grafenem a uzyskane wyniki przynoszą nową wiedzę o tych

materiałach, w szczególności wytwarzanych metodą formowania z mas lejnych, które nie są zazwyczaj stosowane w produkcji takich materiałów.

Praca składa się z sześciu rozdziałów obejmujących część literaturową wprowadzającą do tematyki kompozytów ceramika-grafen oraz opis stosowanych metod ich wytwarzania. Autor opisuje również problemy i ograniczenia związane z otrzymywaniem takich kompozytów, takie jak niekorzystna aglomeracja płatków grafenu, inhibicja procesu spiekania przez płatki grafenu, oraz ograniczenia związane z technikami ich wytwarzania. We wprowadzeniu autor dokonuje również przeglądu dodatków stosowanych w wytwarzaniu kompozytów ceramika-grafen takie jak dodatki upłynniające, monomery czy inicjatory i aktywatory reakcji polimeryzacji oraz spoiwa. Następnie doktorant opisuje funkcjonalizację składników układów koloidalnych, która ma na celu poprawę dyspersji tych składników oraz wpływa na inne kluczowe parametry formowania takich materiałów takie jak np. potencjał dzeta. W części doświadczalnej zawartej w rozdziale 4, autor szczegółowo opisał wykorzystywane w pracy materiały oraz metodykę badań opisującą metody badania tlenku grafenu oraz pozostałych składników wyjściowych zawiesin. Osobno jest opisana metodyka badania zawiesin, ze szczegółowym opisem badania ich właściwości reologicznych. Osobno jest opisana metodyka badania materiałów po procesie spiekania. Metodyka badań jest również zilustrowana czytelnym schematem na Rysunku 24. Taki wybór opisu metodyki prowadzi jednak w niektórych miejscach do niespójności, jak np. podanie informacji o materiałach wyjściowych powołując się na wyniki badań takich jak pomiar gęstości czy widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przed opisem tych metod pomiarowych. Nie zmienia to jednak faktu że wybrane metody badawcze (określenie wielkości cząstek oraz analiza mikrostruktury proszków ceramicznych i gotowych spieków przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej, określenie gęstości właściwej, określenie potencjału dzeta, badania właściwości reologicznych, analiza widm XRD, analiza termograwimetryczna, badania twardości i odporności na kruche pękanie, badanie przewodności) są odpowiednie do oceny właściwości badanych układów koloidalnych na różnym etapie ich wytwarzania.

W kolejnych podrozdziałach rozdziału czwartego, doktorant opisuje szczegółowo kolejne etapy przygotowywania kompozytów z tlenku cyrkonu czy tlenku glinu z tlenkiem grafenu i jak różne dodatki np. upłynniacze oraz różne zawartości tlenku grafenu i jego funkcjonalizacja wpływają na szereg ich kluczowych właściwości takim są potencjał dzeta czy właściwości reologiczne. Przeprowadzenie tych badań było konieczne do zrozumienia oddziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami układów koloidalnych o różnych składach. Skład kompozytów zmieniał się również w zależności od rodzaju metody odlewania: z gęstwy, z zawiesiny czy z

odlewania żelowego. Na podstawie wyników tych badań autor wybrał do dalszych etapów pracy takie składy kompozytów, które powinny przynieść jak najlepsze oczekiwane właściwości materiałów po spiekaniu. Następnie doktorant opisuje charakterystykę otrzymanych spieków i przeprowadzone badania. Końcowe rozdziały (piąty i szósty) zawierają podsumowanie i wnioski. Ostatnim elementem pracy jest bibliografia zawierająca 177 pozycji, ze zdecydowaną przewagą czasopism międzynarodowych. Autor odwołuje się również do prac własnych opublikowanych w jednym patencie oraz w trzech artykułach z listy filadelfijskiej, z czego w dwóch autor jest pierwszym autorem.

Układ pracy jest logiczny, chociaż według autora tej recenzji rozdział czwarty mógłby zostać podzielony na część związaną z metodyką i opisem wyników badań. Pozwoliłby to uniknąć obecności podrozdziałów o takim samym tytule w jednym rozdziale, jak np. 4.2.8 i 4.3.7 „Charakterystyka próbek w stanie surowym”. Nie umniejsza to jednak merytorycznej zawartości tego rozdziału.

Praca jest napisana przystępnym i czytelnym językiem z pojedynczymi błędami gramatycznymi, jak np. „nie spełnienie” na stronie 54 zapisane oddzielnie.

Wartym podkreślenia jest ilość zbadanych układów kompozytów i staranność w opracowaniu i opisanu wyników badań. Opracowanie tak dużej ilości próbek pozwoliło na dobranie takich składów układów kompozytowych, które mogą zagwarantować jak najlepsze właściwości materiałowe opracowywanych kompozytów.

2. Ocena merytoryczna pracy

Podjęcie tematyki wytwarzania kompozytów ceramicznych z tlenkiem grafenu jest ważne ponieważ takie materiały mają duży potencjał aplikacyjny ze względu na połączenie właściwości materiałów ceramicznych takich jak odporność na wysokie temperatury, odporność chemiczna czy duża wytrzymałość mechaniczna z właściwościami grafenu takimi jak wysoka przewodność termiczna i elektryczna. Jednak takie kompozyty nie osiągnęły jeszcze oczekiwanych parametrów i ta praca ma na celu poprawę technologii wytwarzania takich materiałów z jednoczesnym zrozumieniem zjawisk fizycznych zachodzących na różnych etapach przygotowywania takich kompozytów. Aplikacyjnym celem badań, osiągniętym w tej pracy, było otrzymanie kształtek kompozytowych ceramika – grafen metodami odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania folii oraz w dalszej kolejności spiekania swobodnego w atmosferze nieutleniającej.

Autor zaproponował w pracy metodę chemicznej funkcjonalizacji tlenku grafenu polegającej na przeprowadzeniu reakcji substytucji nukleofilowej, w wyniku której do grup karboksylowych przyłączone zostały cząsteczki glukozaminy. Funkcjonalizacja tlenku grafenu ma celu zwiększenie jego dyspersji w układzie kompozytowym z proszkiem ceramicznym. Tego typu funkcjonalizacja nie została dotychczas opisana w literaturze i stanowi oryginalne rozwiązanie w przedstawionej pracy doktorskiej. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że rzeczywiście funkcjonalizacja prowadzi do zmniejszenia rozmiarów płatków grafenowych i ich większą dyspersję w porównaniu do niefunkcjonalizowanego tlenku grafenu.

Zaproponowana w pracy metoda formowania z mas lejnych powinna umożliwić lepszą kontrolę nad rozmieszczeniem składników w strukturze kompozytu oraz pozwolić na otrzymywanie produktów o skomplikowanych kształtach. Określenie stabilności zawiesin proszków ceramicznych poprzez pomiar potencjału dzeta w funkcji pH dla układów koloidalnych z różnymi upłynniaczami doprowadził do wniosku że najbardziej odpowiednim związkem upłynniającym stosowanym w dalszych badaniach był wodorocytrynian diamonu. Na podstawie przeprowadzonych badań reologicznych układów Al_2O_3 z dodatkiem tlenku grafenu i wodorocytrynianu diamonu, autor stwierdził, że w badanych układach następuje znacząca heterokoagulacja. Aby temu przeciwdziałać stosował zawiesiny Al_2O_3 z dodatkiem tlenku grafenu z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku, aby znacznie podwyższyć pH tych zawiesin, co wpływa na zmianę ich potencjału dzeta.

Ciekawym wynikiem jest obserwacja różnej adsorpcji tlenku cyrkonu i tlenku glinu na płatkach tlenku grafenu. W przypadku próbek otrzymanych z tlenku cyrkonu struktura składała się z płatków grafenu z zaadsorbowanymi na nich cząstkami ceramicznymi. Natomiast w kompozycie z osnową z tlenku glinu, cząstki ceramiczne układają się swobodnie z płatkami grafenu.

Przedstawione wyniki pokazują, że zaproponowane metody wytwarzania kompozytów ceramicznych z funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu z mas lejnych są efektywnymi metodami ich wytwarzania. Pomiarzy przewodności wytworzonych spieków wykazały jednak, że nawet dla próbek zawierających 2% obj. tlenku grafenu nie został osiągnięty próg perkolacji i materiały te są nadal izolatorami. Autor zwraca uwagę, że dalsze badania nad tak przygotowywanymi kompozytami ceramicznymi powinny skupić się na sposobem zwiększenia ilości tlenku grafenu w objętości tych materiałów.

Do najważniejszych uwag merytorycznych, do których w mojej ocenie należałoby się odnieść należą:

- 1) Czy przekroczenie progu perkolacji nie było możliwe już na etapie przeprowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej badań? W rozdziale 2.3.2, który opisuje obecnie stosowane rozwiązania w wytwarzaniu kompozytów ceramicznych z grafenem i ich ograniczenia, autor opisuje materiały zawierające od 2,5-3% objętościowych grafenu, które pozwalają na przekroczenie progu perkolacji. W pracy skupiono się jednak na dwóch zawartościach grafenu 0,7%_{obj.} i 2%_{obj.}. Czy była brana pod uwagę również w sumie niewiele większa zawartość 2,5%_{obj.} tlenku grafenu, która być może mogłaby przynieść oczekiwaną zmianę w przewodności otrzymanych kompozytów?
- 2) Kolejnym zagadnieniem do którego autor mógłby się odnieść są warunki spiekania w polu elektrycznym. Zabrakło tutaj wyczerpującego opisu jak takie pole elektryczne działa na zawieszinę i jakie były dokładne warunki zastosowane w prezentowanych tutaj metodach spiekania wspomaganym polem elektrycznym (atmosfera, napięcie, etc.).
- 3) Temperatura spiekania kompozytów wydają się być znacznie powyżej temperatury rozkładu tlenku grafenu wyznaczonej w analizie termicznej tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Czy w przypadku tlenku grafenu będącego układzie koloidalnym taki rozkład również będzie zachodził w trakcie spiekania i jak to może wpływać na końcową zawartość objętościową tego składnika?
- 4) Zastanawiające jest, że tlenku grafenu nie uwidoczniono w badaniach w skaningowym mikroskopie elektronowym materiałów po spiekaniu. Autor zauważa, że prawdopodobnie niewielka grubość tlenku grafenu, rzędu nanometrów, jest przyczyną niemożliwości zaobserwowania tych cząstek w takich badaniach. Jednak, w ocenie recenzenta, duża powierzchnia tych materiałów w porównaniu do cząstek proszku ceramicznego, powinna umożliwić jego zaobserwowanie. Płatki tlenku grafenu są widoczne w zawiesinach przed spiekaniem, natomiast prawie nie są obserwowane w materiałach po spiekaniu. Wyjątkiem są kompozyty spiekane w polu elektrycznym, gdzie widoczne są dosyć duże pory kształtem przypominające płatki grafenu. Nie udało się jednak bezpośrednio zaobserwować w nich tego materiału. Czy autor rozważył jakieś inne metody badania mikrostruktury, które mogłyby uwidocznić obecność płatków grafenowych w materiałach po spiekaniu?

3. Ocena końcowa pracy doktorskiej

Przedstawiona praca doktorska dotyczy ważnego obszaru badawczego związanego w wytwarzaniem kompozytów ceramicznych z grafenem i określeniem właściwości takich materiałów na kolejnych etapach ich wytwarzania.

Zakres przeprowadzonych prac oraz sposób ich realizacji pozwala stwierdzić, że autor wykazał się dobrym opanowaniem metod wytwarzania takich materiałów z mas lejnych oraz metod badawczych stosowanych do określenia ich właściwości. Pozwoliło to autorowi w prawidłowy sposób zrealizować zaplanowane zadania, uzyskać wartościowe wyniki i na ich podstawie sformułować właściwe wnioski co doprowadziło do zrealizowania celu pracy.

Wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Andrzeja Kukielskiego pt. „Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych i otrzymywanych z nich kompozytów ceramika-grafen” spełnia wszystkie wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę o dopuszczenie jej autora do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej.

Dr hab. inż. Julita Smalc-Koziorowska

