

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Andrzeja Kukielskiego
p.t. „Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych
i otrzymanych z nich kompozytów ceramika-grafen”**

1. Podstawa wykonania i przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska p.t. „Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych i otrzymanych z nich kompozytów ceramika-grafen” przygotowana przez p. Michała Andrzeja Kukielskiego. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. inż. Paulina Wieceńska, Prof. uczelni, a promotorem pomocniczym dr inż. Anna Więclaw-Midor. Rozprawa doktorska jest w formie monografii obejmującej ogółem 230 stron, w tym 120 rysunków ilustrujących treść oraz 22 tabel. Spis cytowanych w pracy pozycji bibliograficznych obejmuje 177 publikacji.

2. Tematyka rozprawy i określenie problematyki badawczej

Materiały ceramiczne są jednym z najstarszych materiałów użytkowych towarzyszących ludzkości od zarania dziejów. Mimo to, ciągle stanowią i zapewne stanowiąc będą grupę materiałów o istotnym potencjale rozwoju. Zalety i bardzo szerokie możliwości aplikacyjne nowoczesnych materiałów ceramicznych są bezsporne, a wielu dziedzinach życia nie znajdują konkurencji. Ciągłe wzrastające oczekiwania dotyczące cech użytkowych wymuszają często stosowanie bardzo zaawansowanych technik formowania i spiekania materiałów ceramicznych, jak chociażby prasowanie izostatyczne na gorąco (HIP), wspomagane polem elektrycznym (FAST) czy iskrowe spiekanie plazmowe (SPS). Techniki te umożliwiają otrzymywanie materiałów o unikatowych cechach, jednak w przypadku tworzyw kompozytowych, szczególnie z dodatkiem materiałów węglowych nie są pozbawione wad, które związane są zarówno z etapem przygotowania materiału do spiekania jak i ograniczeniami samego procesu. Problemem przy stosowaniu grafenu jako składnika tego rodzaju materiałów jest jego aglomeracja w czasie granulacji, spowalnianie lub nawet zgodnie z doniesieniami literaturowymi możliwe całkowite zahamowanie syntezy pożądaných faz. Istotnym limitem jest też wielkość formowanych elementów z uwagi na ograniczenia konstrukcyjne wyposażenia.

Obiecującą techniką otrzymywania kompozytów o matrycy ceramicznej z dodatkiem grafenu jest formowanie przez odlewanie z mas lejnych, z późniejszą ich obróbką wysokotemperaturową prowadzącą do spiekania. Techniki odlewania pozwalają na precyzyjne odwzorowanie nawet skomplikowanej formy, wytwarzanie elementów o większych kształtach oraz co jest nie bez znaczenia mają znaczną przewagę ekonomiczną nad zaawansowanymi technikami formowania. W przypadku stosowania dodatków nanometrycznych, szczególnie o pokroju płytkowym, tak jak w przypadku grafenu, pojawia się problem możliwości

wprowadzenia wymaganej jego ilości z punktu widzenia projektowanych cech użytkowych materiału, przy jednoczesnym zapewnieniu właściwości reologicznych gęstwy umożliwiającej odlewanie. W zdecydowanej większości przypadków stosuje się dodatki upłynniające i stabilizujące zawiesiny, które poza zapewnieniem wymaganych właściwości reologicznych poprawiają homogenizację składników. Oddziaływania między domieszkami chemicznymi oraz aktywnymi z uwagi na bardzo rozwiniętą powierzchnię dodatkami nanometrycznymi nie są jednak do końca poznane, szczególnie w sytuacji, tak jak to ma miejsce w przypadku tlenku grafenu, zamierzonej funkcjonalizacji ich powierzchni. W dostępnej literaturze prezentowane badania wykorzystania funkcjonalizowanego tlenku grafenu ograniczają się zasadniczo do kompozytów z matrycami polimerowymi, a zastosowanie tego rodzaju materiału jako składnika ceramicznych mas lejnych jest według mnie istotną nowością naukową.

Doktorant w swojej pracy sformułował tezę, zgodnie którą na właściwości kompozytów ceramicznych formowanych techniką odlewania, a przede wszystkim dyspersję nanometrycznego dodatku grafenu wpływa chemiczna funkcjonalizacja tlenku grafenu. Zabieg ten przyczynić się ma do poprawy mikrostruktury kompozytów, a co za tym idzie, wybranych ich właściwości. Jako cel pracy Autor obrał opracowanie metody funkcjonalizacji prowadzącej do zwiększenia stopnia dyspersji f-GO w badanych wielofazowych (co najmniej dwufazowych) układach koloidalnych, bardziej szczegółowe wyjaśnienie roli i efektu funkcjonalizacji, i w konsekwencji otrzymanie kompozytów o polepszonych cechach użytkowych.

Biorąc pod uwagę wybór tematyki pracy doktorskiej, również z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych proponowanych rozwiązań, należy ją uznać za jak najbardziej aktualną, wartościową i w dużej mierze nowatorską.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Praca jest studium dotyczącym otrzymywania kompozytów z matrycami Al_2O_3 lub ZrO_2 modyfikowanych tlenkiem grafenu (lub bardziej materiałami zbliżonymi do grafenu) po jego wcześniejszej funkcjonalizacji.

Układ pracy jest typowy, w której część eksperymentalną poprzedza analiza literaturowa. Część literaturowa zawiera istotne z punktu widzenia pracy omówienie metod formowania kompozytów ceramicznych, problemów formowania kompozytów z dodatkiem grafenu lub tlenków grafenu oraz potencjalne metody rozwiązania napotkanych problemów. Ta część omówienia jest stosunkowo skąpa, niemniej jednak zwrócono uwagę na najważniejsze problemy pojawiające w rzeczywistych układach. Natomiast istotniejsze z punktu widzenia zagadnienie zachowania się układów koloidalnych, roli stosowania dodatków upłynniających do zawiesin ceramicznych, dodatków funkcyjnych inicjujących proces polimeryzacji omówiono bardziej szczegółowo. Najważniejszy z punktu widzenia rozprawy temat funkcjonalizacji, w tym funkcjonalizacji grafenu i tlenków grafenu jest opracowany również syntetycznie, ale w sposób rzetelny, w którym uwzględniono najistotniejsze pozycje literaturowe w tym zakresie. Niewielkie zaburzenie ciągłości tematycznej zauważalne podczas czytania pracy wprowadza rozdzielenie rozdziału dotyczącego grafenu od jego funkcjonalizacji (Rozdział 2.1 i dopiero 2.7 i 2.8), niemniej jednak jest to wyłącznie subiektywne odczucie czytelnika, tym bardziej, że rozdział 2.7 poprzedzają informacje o funkcjonalizacji proszków ceramicznych. Podsumowanie przeglądu literatury jest poprawne, a wyciągnięte wnioski potwierdzają zasadność realizacji postawionego zadania badawczego. Pewien niedosyt pozostaje jednak z uwagi na pominięcie lub raczej zmniejszanie znaczenia wpływu porowatości na właściwości otrzymanych

kompozytów. Materiały formowane różnymi technikami z gęstw ceramicznych cechują się niewielką porowatością, jednak w wielu przypadkach znacznie większą niż w przypadku technik bardziej zaawansowanego formowania np. HIP. Szczególnie, że pozytywne efekty związane z wprowadzeniem dodatków nanometrycznych mogą być maskowane właśnie przez większą porowatość lub niedoskonałość mikrostruktury. Oczywiście, rozumiałe jest, że Autor ma świadomość potrzeby minimalizacji porowatości kompozytu i istotności tego problemu, zresztą poprawa stopnia dyspersji dodatku grafenu między innymi właśnie temu ma służyć, niemniej jednak warto by pokusić się o krótką analizę w tym zakresie.

Praca eksperymentalna podzielona jest na etapy obejmujące badania właściwości wykorzystywanych materiałów, funkcjonalizację grafenu, badanie zawiesin, formowanie kształtek różnymi technikami (*slip casting*, *gelcasting* i *tape casting*), wypalanie i w końcu badanie właściwości otrzymanych materiałów ceramicznych. Praca wymagała wykorzystania bardzo różnych technik badawczych, obejmujących badanie właściwości reologicznych zawiesin, potencjału dzeta, składu technikami spektroskopowymi, wielkości cząstek, powierzchni właściwej proszków, mikrostruktury, twardości spieków, ich odporności na kruche pękanie i przewodnictwa elektrycznego kompozytów. Wybór i zastosowanie różnych metod świadczy niewątpliwie o dobrym przygotowaniu Doktoranta do prowadzenia zaawansowanych prac badawczych. W pierwszym etapie scharakteryzowano proszki ceramiczne, tlenek grafenu oraz pozostałe składniki mas lejnych pod kątem najważniejszych z punktu widzenia pracy właściwości. Uziarnienie, a właściwie rozwinięcie powierzchni proszków ceramicznych jest kluczowe z punktu widzenia efektywności ich spiekania. Niewielkie wątpliwości budzi jedynie analiza uziarnienia proszku ZrO_2 , szczególnie z punktu widzenia jego aglomeracji. Wprawdzie sam Autor zwraca uwagę na fakt niecałkowitego rozbicia aglomeratów proszku (co ilustruje Rys. 21), tak więc nie wiemy jakiej wielkości ziarna go tworzą, więc nie wiemy też, jaki jest rzeczywisty rozkład proszku, choć nie ma też powodu żeby przypuszczać, że odbiega od dominującej frakcji. Prawdopodobnie te wątpliwości właśnie skłoniły Autora do wykonania dodatkowych badań uziarnienia innymi technikami. W przypadku funkcjonalizowanego tlenku grafenu, mimo że technika dyfrakcji laserowej nie jest dedykowana do ziaren o pokroju płytkowym, wyraźnie zaobserwowano eliminację jego aglomeracji w zawieszynie. Program badań oraz wyszczególnienie rodzaju badań zamieszczono na czytelnym diagramie (rys. 24), dzięki któremu analiza dalszych części pracy jest bardzo wygodna. Daje też to pogląd o umiejętnościach planowania zadania badawczego przez Autora. Zawiesiny proszków przygotowano w przemyślny sposób, choć jak w przypadku doboru upłynniaczy przesłankami stosowania ich stężeń były dane literaturowe (str. 81), tak stężenie GO i f-GO w zawieszynie zostało ustalone arbitralnie bez uzasadnienia wybranej wartości 0,7 i 2% obj., pozostawiając czytelnikowi jedynie domysły. Na uwagę zasługuje komentarz odnośnie stosowania reometru płytka-płytka do wyznaczania właściwości reologicznych zawiesin, i wynikająca z tego świadomość możliwych błędów przy zmianie konfiguracji urządzenia (szerokości szczeliny).

Badania stabilności zawiesin wykonano w oparciu o pomiar potencjału dzeta w funkcji pH dla stosowanych proszków w różnych układach bez i z dodatkiem upłynniaczy. Na podstawie badań stwierdzono stabilność zawiesin zawierających grafen zarówno dla GO jak i f-GO, w szerokim zakresie pH z każdym zastosowanym upłynniaczem. W przypadku proszków ceramicznych natomiast wyodrębniono zakresy stabilności zawiesziny w zależności od zastosowanego rodzaju upłynniacza. Dodatek GO i f-GO praktycznie nie zmienia stabilności zawiesin proszków ceramicznych lub w niewielkim stopniu wpływa na przesunięcie punktu izoelektrycznego. Jednak z uwagi na dominację ładunku powierzchniowego słusznie jednak doktorant zauważa, że wyniki nie przesądzają o potencjalnym zajściu heterokoagulacji w tych

układach. Zaobserwowano natomiast znacznie większą wartość naprężenia ścinającego dla zawiesiny z funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu, co pośrednio świadczy o jego lepszej dyspersji. Również moduł zachowawczy i stratności wyznaczone na podstawie badań dynamicznych wskazują na większy obszar oddziaływania w układzie zawiesin dla f-GO. W przypadku gęstw ceramicznych z proszkiem Al_2O_3 w celu eliminacji heterokoagulacji skorygowano pH zawiesiny przez dodatek roztworu amoniaku do układu, dzięki czemu uzyskano znaczną poprawę jednorodności mieszanki. W przypadku ZrO_2 różnice w oddziaływaniach między tlenkiem grafenu a ziarnami proszku są kilka rzędów większe dla f-GO. Układ komplikuje się w przypadku odlewania techniką *gelcasting* i *tape casting*, z uwagi na wprowadzenie dodatkowych składników, szczególnie biorąc pod uwagę zachodzącą polimeryzację. W badaniach tych wykorzystano wcześniejsze wyniki, w tym podwyższenie wartości pH układu z proszkiem Al_2O_3 . Wprawdzie jest to jak najbardziej zrozumiałe, jednak pewien niedosyt pozostaje z uwagi na brak badań w tym układzie przy mniejszym pH już po dodaniu spoiwa i monomeru. Interpretacja wyników badań dynamicznych tzw. skanów amplitudowych i częstotliwościowych układów z proszkami ceramicznymi, szczególnie w przypadku dodatku upłynniaczy jest bardzo wnikliwa, i mimo złożoności efektów pozwala na wyciągnięcie uogólnionych wniosków. Świadczy to niewątpliwie o rozumieniu procesów zachodzących w układach koloidalnych i dobrym przygotowaniu Doktoranta do tego typu badań. Dobór inicjatora i aktywatora polimeryzacji bazował na danych literaturowych prac prowadzących wcześniej w zespole katedry. Nie we wszystkich testowanych układach udało się uzyskać zadowalające efekty formowania próbek, w związku z czym znacznie ograniczono zakres dalszych badań otrzymanych materiałów ceramicznych. We wszystkich przypadkach uzyskano gęstości materiału przed wypaleniem na podobnym poziomie, jednak słusznie Autor zauważa, że w tym przypadku na wyniki duży wpływ ma zawartość składników organicznych, więc wyniki te mogą być co najwyżej jedynie orientacyjne. Obserwacje SEM próbek przed wypaleniem potwierdzają dobrą homogenizację proszków ceramicznych. Rys. 77 przedstawia obraz prawdopodobnie pojedynczego płatką grafenu z zaadsorbowanymi ziarnami ZrO_2 , jednak próba wyjaśnienia braku obserwacji płatków na innych zdjęciach, szczególnie związana z mniejszym stopnie aglomeracji f-GO jest co najmniej nieprzekonująca, szczególnie że już w obserwacjach mikroskopowych próbek odlewanych z folii płytki f-GO są widoczne. Wyniki przeprowadzonej analizy termicznej z identyfikacją gazów uwalnianych w czasie wypalania pozwoliły na precyzyjną analizę rozkładu dodatków organicznych i grup funkcyjnych znajdujących się strukturze grafenu, ale również dla serii badanej w atmosferze powietrza na określenie zakresu utleniania grafenu. Badania te pozwoliły zoptymalizować krzywą obróbki termicznej prowadzącej do spiekania badanych materiałów i otrzymania kompozytów o założonych cechach użytkowych. Uzyskano kompozyty o wysokiej gęstości, co najmniej 97% gęstości teoretycznej. W przypadku kompozytów tzw. referencyjnych wyznaczona gęstość jest bliska 100%, niemniej jednak jest to wartość z pewnością zawyżona. Wprawdzie opisana przemiana fazowa ZrO_2 z układu jednoskośnego do tetragonalnego może się przyczynić do zawyżenia gęstości, jednak efekt tak efektywnej eliminacji porowatości byłby widoczny m.in. w badaniach właściwości mechanicznych. Wzrost porowatości w miarę wzrostu ilości wprowadzonego f-GO Autor tłumaczy możliwym hamowaniem procesu spiekania lub wprowadzeniem dodatkowych granic międzyfazowych do układu. Z pewnością oba te procesy występują, ale tłumaczenie to jest hipotezą nie podpartą badaniami zawartymi w pracy. Zapewne również w próbkach na bazie ZrO_2 występują silne granice międzyfazowe między ziarnami proszku jak pisze Autor, niemniej jednak na zdjęciu 94 oprócz spękań przechodzących przez ziarna (obszar blisko krawędzi prawej strony) występują spękania po granicach ziaren

(centralna dolna część zdjęcia), świadczące o znacznie mniejszej wytrzymałości granic międzyziarnowych od ziaren. W przypadku proszku Al_2O_3 na zamieszczonych zdjęciach (rys. 97-99) nie można zaobserwować żadnych spękań, o których pisze Doktorant, więc wnioskowanie o wytrzymałości granic międzyziarnowych jest nieuzasadnione. Analiza składu fazowego metodą XRD potwierdza typowy układ krystalograficzny faz ceramicznych po wypalaniu. Mikrotwardość oraz odporność na kruche pękanie kompozytów z proszkiem ZrO_2 otrzymanych metodą spiekania swobodnego była na zbliżonym poziomie do próbek referencyjnych, i generalnie zgodna z danymi literaturowymi. W przypadku Al_2O_3 najwyższe wartości zarejestrowano dla dodatku GO, a w każdym przypadku, również odlewania żelowego wartość odporności na kruche pękanie kompozytów z GO była wyższa niż dla f-GO. Zastosowanie techniki wspomaganego spiekania polem elektrycznym nie przyniosła zadowalających rezultatów z zwiększeniu mikrotwardości. Dla żadnej z próbek nie uzyskano również zmniejszenia przewodnictwa elektrycznego poniżej możliwości pomiarowych ($10^8 \Omega\text{m}$), co Autor tłumaczy zbyt małą z punktu widzenia progu perkolacji ilością dodatku tlenku grafenu.

Na podstawie badań Autor sformułował poprawne wnioski końcowe, odnoszące się do zaprezentowanych badań. Podsumowanie badań oraz wnioski końcowe są opracowane rzetelnie, logicznie i w warstwie interpretacyjnej generalnie nie budzą wątpliwości. Pewną niejasność budzi jedynie wniosek dotyczący przewodnictwa elektrycznego kompozytów. Oczywistym jest, że aby uzyskać znaczące zmniejszenie przewodnictwa konieczne jest przekroczenie progu perkolacji fazy przewodzącej, co bezpośrednio zależy od jej ilości i stopnia zdyspergowania w matrycy. Niemniej jednak pamiętać należy, że tlenek grafenu ma zdecydowanie mniejsze przewodnictwo elektryczne niż grafen, szczególnie po dodatkowej funkcjonalizacji jego powierzchni. A zatem czy wg Autora warunek przekroczenia progu perkolacji jest wystarczający do uzyskania makroskopowo mierzalnego wzrostu przewodnictwa w tym układzie?

4. Ocena redakcji

Praca jest napisana dobrym językiem, jest czytelna i spójna. Jednak jak większość prac nie jest pozbawiona drobnych braków czy błędów redakcyjnych. Poniżej zamieszczam kilka przykładów zauważonych uchybień lub pomyłek, jednak z góry zaznaczając, że nie umniejszają one mojej wysokiej oceny redakcji pracy, a ich wskazanie ma na celu wyłącznie zwrócenie uwagi na staranność przygotowania do druku przyszłych publikacji.

Jakkolwiek zdarzają się choć niezwykle rzadko błędy edycyjne lub używanie języka potocznego, o których nie warto nawet wspominać, to w niektórych przypadkach warto wspomnieć o pomyłkach, gdyż mogą wprowadzać czytelnika w błąd. I tak, wykres z rys. 9 jest błędnie opisany, a właściwie błędnie przetłumaczony - na osi pionowej zamiast przewodnictwa cieplnego powinna być, zgodnie z pracą źródłową, dyfuzyjność termiczna. Często też (również na tym wykresie) Autor używa terminu „zbrojenie” (np. na str. 20, na rys. 9, itd.), nazywając nim wprowadzany dodatek tlenku grafenu. O ile w przypadku badań właściwości mechanicznych to termin ten choć nieszczęśliwy, ale jest akceptowalny jeśli uzyskano efekt poprawy tych właściwości, o tyle w przypadku właściwości innych np. elektrycznych, całkiem nieadekwatny. Nie zawsze też Autor stosuje poprawny język do opisu zjawisk, przykładowo na stronie 37 pojawia się zwrot „... rozpraszanie pęknięć w porach”, będący zapewne próbą opisanie efektu zwiększenia odporności na kruche pękanie materiału, którego istotą jest rozładowanie spiętrzenia naprężeń indukowanego przed wierzchołkiem poruszającej się

szczeliny, po dotarciu do swobodnej powierzchni wewnętrznej w porach. Szczegółowy opis zasady działania dyfraktometru z rysunkiem ilustrującym prawo Bragga (rys. 25) jest tak podstawowy, że w mojej ocenie całkiem niepotrzebny w rozprawie doktorskiej. Czytelnik, który sięgnie do tej pracy raczej wie, jaka jest zasada powstawania widma XRD wykorzystywanego do identyfikacji składu fazowego. Na stronie 168 w opisie w tekście wielkość obserwowanego ziarna grafenu (20 μm) jest wielokrotnie większa niż wynika to ze zdjęcia, na którym jest on widoczny (rys. 77).

Mimo tych drobnych błędów na podkreślenie zasługuje duża staranność przygotowania pracy doktorskiej.

5. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska pana mgr inż. Michała Andrzeja Kukielskiego jest oryginalnym dziełem na temat opracowania technik otrzymywania kompozytów ceramicznych z dodatkiem funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Doktorant wykazał się ogólną wiedzą w dziedzinie Inżynierii chemicznej, umiejętnością planowania badań, prowadzenia prac badawczych na wysokim poziomie oraz prawidłową analizą uzyskanych wyników prowadzącą do rozwiązania problemu naukowego. Otrzymane przez Doktoranta wyniki badań wnoszą istotne elementy nowości w tematyce otrzymywania kompozytów ceramika-grafen technikami odlewania z gęstw, i jednocześnie mają duży potencjał aplikacyjny.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w mojej ocenie spełnia wymagania art. 187 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 roku z późn. zm., w związku z czym wnoszę o dopuszczenie pana mgr inż. Michała Andrzeja Kukielskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.