

Prof. dr hab. Władysław Janusz  
Emerytowany profesor  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej

### Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Michała Andrzeja Kukielskiego zatytułowanej:

„Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych  
i otrzymywanych z nich kompozytów ceramika – grafen”

Recenzowana rozprawa została wykonana pod opieką dr hab. inż. Pauliny Wiecińskiej,  
profesor uczelni oraz pod opieką promotora pomocniczego dr inż. Anny Więclaw-Midor.

### **Uwagi wstępne:**

Rozwój nowoczesnych i zaawansowanych technologii stosowanych: w lotnictwie, astronautyce, motoryzacji, elektronice, technice jądrowej i magazynowaniu energii itp. wymaga często użycia materiałów o wyjątkowych właściwościach. Wymogi takie spełniają materiały kompozytowe, a w szczególności ceramiczne materiały kompozytowe. Stosując odpowiednie składniki i poddając je obróbce w określonych warunkach uzyskano wiele materiałów o unikalnych właściwościach mechanicznych, odporności na korozję, odpowiednich właściwościach elektromagnetycznych, odpornych na działanie promieniowania czy temperatury. Obecnie opracowywane są metody otrzymywania wielofunkcyjnych materiałów kompozytowych na bazie nanocząstek wykazujących właściwości strukturalne takie jak odporność na pękanie, wysoką wytrzymałość, stabilność termiczną i wysoką sztywność, a także mogą wykazywać właściwości niestrukturalne, jak biodegradowalność, przewodność cieplną, przewodność elektryczną i ekranowanie zakłóceń elektromagnetycznych.

Opracowaniem metod wytwarzania kompozytów ceramicznych metodą odlewania żelowego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej zajmował się zespół kierowany przez prof. dr inż. inż. Mikołaja Szafrana. Wieloletnie badania naukowe pozwoliły na zdobycie wiedzy, doświadczenia i zgromadzenia aparatury niezbędnej do badań. Badania te zaowocowały sukcesami naukowymi i pozycją na arenie naukowej. Obecnie tematyka ta jest kontynuowana i rozwijana w zespole badawczym, którym kieruje dr hab. inż. Paulina

Wiecińska prof. uczelni. Dołączając do zespołu naukowego dr hab. inż. Pauliny Wiecińskiej, profesor uczelni mgr inż. Michał Andrzej Kukielski opanował metodykę prac eksperymentalnych związanych z otrzymywaniem kompozytów ceramicznych i podjął się wykonywania pracy doktorskiej na temat kompozytów ceramiczno-grafenowych. Na podstawie przeprowadzonych w latach 2019-2022 badań mgr inż. Michał Andrzej Kukielski opublikował jako współautor: 3 prace w czasopiśmie *Ceramics International* (100pkt wg wykazu czasopism naukowych MNiE), 1 pracę w czasopiśmie *Open Ceramics* wydawanego przez Elsevier, jest współautorem patentu P.432607 „Sposób wytwarzania kompozytów ceramika-metal” zgłoszonego w 2017r.

### **Dobór tematu, zakres i cel pracy.**

Strukturalne materiały ceramiczne są powszechnie stosowane w przemysłowej produkcji różnych części, które mogą być narażone na naprężenia mechaniczne w wysokich temperaturach, pracować w środowisku korozyjnym, a przy tym wykazywać twardość i wytrzymałość. Jednak kruchość ceramiki ogranicza zastosowanie tych materiałów w praktyce przemysłowej. Aby rozszerzyć zastosowań materiałów ceramicznych prowadzi się badania nad otrzymywaniem kompozytów z osnową ceramiczną z dodatkiem nanocząstek, nanowłókien, nanorurek w celu ograniczenia propagacji pęknięć powstałych podczas produkcji, obróbki i użytkowania otrzymanych kształtek. Dzięki tym dodatkom możliwe jest uzyskanie pożądaných materiałów ceramicznych o nowych właściwościach. Dla uzyskania jednorodnych materiałów kompozytowych niezbędne jest przygotowanie z zdyspergowanych składników stabilnego układu koloidalnego, który w procesach odlewania kształtek kompozytowych, ich suszenia i spiekania pozwoli na otrzymanie odlewu o pożądanym kształcie i strukturze.

Celem rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Andrzeja Kukielskiego, który został sformułowany na stronie 65, było opracowanie metody chemicznej funkcjonalizacji grafenu pozwalającej na zwiększenie stopnia dyspersji grafenu w wielofazowych układach koloidalnych wykorzystywanych w formowaniu kompozytów ceramika-grafen. Przeprowadzone w rozprawie doktorskiej mgr. inż. Andrzeja Kukielskiego badania dotyczące stabilności układów koloidalnych: tlenku grafenu, tlenku grafenu funkcjonalizowanego glukozoaminą koncentrowały się na pomiarach potencjału dzeta w funkcji pH, jako wielkości charakteryzującej oddziaływania odpychające płytek grafenu. Ponadto podobne pomiary przeprowadzono dla dyspersji wybranych dyspersji ceramicznych tj.: tritlenku diglinu, ditlenku cyrkonu. Uzupełnieniem tych pomiarów potencjału dzeta były pomiary w układach złożonych zawierających dyspersję wybranych tlenków ceramicznych z tlenkiem grafenu lub

funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu. W ramach badań fizykochemicznych mających na celu określenie oddziaływań międzycząstkowych w w/w suspensjach przeprowadzono pomiary reologiczne w celu określenia krzywych płynięcia oraz modułu zachowawczego i modułu stratności.

Praktycznym celem, jaki postawił sobie Autor rozprawy doktorskiej, było przeprowadzenie odlewania kształtek kompozytowych trzema metodami ( tj. odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania folii) dla wybranego na podstawie badań fizykochemicznych składu gęstwy. Dla próbek kompozytu w stanie surowym określono gęstość, przeprowadzono analizę mikrostruktury i analizę termiczną. W przypadku próbek po spiekaniu określono gęstość, twardość, odporność na kruche pękanie, przewodność oraz poddano próbki analizom XRD i mikrostruktury.

Uważam, że zakres zaplanowanych i przeprowadzonych badań w pracy pozwala na realizację postanowionego celu, a teza pracy została właściwie sformułowana.

### **Struktura pracy doktorskiej mgr. inż. Michała A. Kukielskiego**

Praca liczy 230 stron i podzielona jest na następujące części: *Streszczenie* (i *Abstract* w j. angielskim), *Wprowadzenie*, *Część literaturowa*, *Teza i cel pracy*, *Część doświadczalna*, *Podsumowanie*, *Wnioski i Bibliografia*.

Część literaturowa pracy liczy 44 strony, jest ilustrowana 20 rysunkami, zawiera 1 tabelę. W części tej cytowanych jest 151 prac tematycznie związanych z tematem pracy doktorskiej mgr. inż. Michała A. Kukielskiego.

Część eksperymentalna liczy 145 stron jest ilustrowana 99 rysunkami, zawiera 21 tabel i w części tej cytowane jest 36 prac tematycznie związanych z dyskusją wyników. Pan mgr inż. Michał Andrzej Kukielski w Części literaturowej i Części doświadczalnej pracy doktorskiej zacytował 177 prac naukowych. Cytowana w pracy literatura składa się z nowych prac, prawie 97% z nich to prace, które ukazały się po roku 2000, a jedynie 4% to prace, które ukazały się przed rokiem 2000 (w tym 6 prac, o znaczeniu podstawowym). Dobór literatury wskazuje, że temat pracy doktorskiej Michała Andrzeja Kukielskiego dotyczy ważnych zagadnień naukowych, którymi zajmują się naukowcy opracowujący technologie otrzymywania nowoczesnych ceramicznych materiałów wielofunkcyjnych.

Część literaturowa rozprawy doktorskiej Michała Andrzeja Kukielskiego składa się z ośmiu rozdziałów, w większości których Autor opisuje ważne zagadnienia i problemy dotyczące formowania ceramicznych materiałów kompozytowych. W trzech rozdziałach, tj. 2.1, 2.7 i 2.8, Autor rozprawy omawia właściwości, otrzymywanie grafenu oraz

funkcjonalizowanie tlenku grafenu i metody jego redukcji. Wśród metod otrzymywania grafenu Autor wymienił najważniejsze metody, ale nie wspomniał o metodzie organicznej syntezy opierającej się na policyklicznych węglowodorach, która jest mniej popularna i jak dotąd ma mniejsze znaczenie praktyczne. W części literaturowej mgr inż. Michał Andrzej Kukielski jeden rozdział, 2.4, zatytułował „*Wieloskładnikowe układy koloidalne*”, w którym omówił podstawy stabilności układów koloidalnych w oparciu o teorię DLVO oraz opisał strukturę podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz tlenek metalu/wodny roztwór elektrolitu. Część literaturową kończy rozdział podsumowujący omawiane zagadnienia.

Część doświadczalna rozprawy zaczyna się od strony 66, a kończy się na stronie 211 (liczy 145 stron). Część ta podzielona jest w sposób typowy dla rozpraw w naukach eksperymentalnych na trzy rozdziały: „*Materiały stosowane w badaniach*”, „*Metodyka badań*” oraz „*Wyniki i dyskusja*”. Rozdział „*Materiały stosowane w badaniach*” przedstawia wyniki pomiarów gęstości metodą piknometrii helowej, powierzchni właściwej obliczonej z izotermi BET, rozkładów ziarnowych uzyskanych metodą statycznego rozproszenia światła, zdjęć SEM i pomiarów XRD próbek ditlenku cyrkonu i tritlenku diglinu. Próbkę tlenku grafenu i otrzymaną w wyniku funkcjonalizacji glukozoaminą próbkę tlenku grafenu poddano analizie ziarnowej metodą statycznego rozproszenia światła. Próbka tlenku grafenu charakteryzuje się trimodalnym rozkładem wielkości cząstek, natomiast próbka tlenku grafenu poddana funkcjonalizacji charakteryzuje się monomodalnym rozkładem wielkości cząstek. Ponadto w tej części Autor scharakteryzował inne odczynniki użyte w doświadczeniach pełniące role substancji upłynniających i dodatków mas lejnych (aktywator i inicjator polimeryzacji, monomer, spoiwo i regulator pH).

W kolejnym rozdziale Autor rozprawy doktorskiej opisuje metodykę badań związanych z poszczególnymi etapami formowania i spiekania kompozytów. W sposób czytelny i jasny stosowane metody dla poszczególnych etapów zostały przedstawione na Rys. 24. Przedstawiona metodyka badań jest prawidłowo opisana z wyjątkiem pomiarów elektrokinetycznych, w której nie podano jaki wzór stosowano do obliczania potencjału dzeta z ruchliwości elektroforetycznej i czy był stosowany, i w jakim stężeniu, elektrolit nośny.

Rozdział poświęcony wynikom i dyskusji jest najobszerniejszy w rozprawie, przedstawia wyniki badań w postaci 91 rysunków i 17 tabel. Pierwszy podrozdział zawiera wyniki analizy elementarnej tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu, widma FTIR, widma Ramana oraz dyskusję tych wyników.

Kolejny podrozdział zatytułowany „*Analiza stabilności zawiesin*”, przedstawia zależność potencjału dzeta w funkcji pH dla różnych dyspersji badanych tlenków zarówno bez, jak i z dodatkami substancji upłynniających. Przeprowadzono pomiary potencjału dzeta dla dyspersji mieszanych tj. zawierających ditlenek cyrkonu oraz tlenek grafenu (lub funkcjonalizowany tlenek grafenu) lub tritlenek diglinu i tlenek grafenu (lub funkcjonalizowany tlenek grafenu). W oparciu o wartości potencjału dzeta Autor przewiduje stabilność tych dyspersji. W końcowym akapicie podrozdziału Autor rozprawy stwierdza, że obierając odpowiedni upłynniacz można kontrolować elektrostatyczne oddziaływania międzycząstkowe i pozwala na jednorodne rozmieszczenie fazy wzmacniającej w kompozycie.

W kolejnym podrozdziale 4.3.4 rozdziału „*Wyniki i dyskusja*” Michał A. Kukielski przedstawił wyniki badań reologicznych serii zawiesin ditlenku cyrkonu z dodatkiem tlenku grafenu (lub funkcjonalizowanego tlenku grafenu) i tritlenku diglinu cyrkonu z dodatkiem tlenku grafenu (lub funkcjonalizowanego tlenku grafenu) oraz z dodatkiem środków upłynniających. Badania te obejmowały pomiary naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania, na podstawie których określono lepkość zawiesin. Ponadto wykonano pomiary amplitudowe, na podstawie których określono obszary liniowej lepkośćsprężystości (LVER) i dla wybranej wartości odkształcenia wykonano oscylacyjne pomiary częstotliwościowe. Zarówno pomiary amplitudowe jak i częstotliwościowe pozwoliły na określenie modułu zachowawczego (sprężystego) i modułu stratności (lepkości). Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wykazano, że zawiesina sfunkcjonalizowanego tlenku grafenu wykazuje wyższe wartości modułów sprężystości i lepkości niż zawiesina tlenku grafenu. Obecność tlenku grafenu w zawiesinie ditlenku cyrkonu wykazuje duży wpływ tlenku grafenu na właściwości reologiczne, natomiast efekt obecności sfunkcjonalizowanego tlenku grafenu jest mniejszy. Podobne efekty obecności tlenku grafenu uzyskano dla zawiesiny tritlenku diglinu w pH=10,5. Pomiary reologiczne pozwoliły również na wyznaczenie czasu jałowego polimeryzacji w zawiesinach zawierających tlenek grafenu stosowanych w odlewaniu żelowym. Wykonanie pomiarów reologicznych z dodatkiem monomeru, inicjatora polimeryzacji i aktywatora wykazało, że czas jałowy polimeryzacji zawierał się w przedziale 4 do 6 min.

W celu określenia właściwości próbek kompozytu ceramika-grafen przed otrzymaniem kształtki ceramicznej przeprowadzono badania gęstości względnej, mikrostruktury i analizy termicznej próbek otrzymanych metodą odlewania z gęstwy oraz metodą odlewania żelowego. Badania gęstości względnej wykazały, że w przypadku ditlenku cyrkonu obecność tlenku grafenu zmniejsza gęstość względną, natomiast kompozyty na osnowie tritlenku diglinu z dodatkiem tlenku grafenu mają gęstość względną podobną jak

kompozyt bez tlenku grafenu. Inspekcja zdjęć z SEM w/w próbek kompozytu na osnowie ditlenku cyrkonu z dodatkiem tlenku grafenu wykazała jednorodne zagęszczenie próbek. W przypadku odlewów na osnowie tritlenku diglinu w próbkach otrzymanych metodami: odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i dolewania z folii na zdjęciach SEM widoczne są płatki tlenku grafenu.

Analiza termiczna próbek przed spiekaniem pozwala na poznanie przebiegu rozkładu termicznego dodatków organicznych i rozkładu tlenku grafenu i na tej podstawie zaplanowanie przebiegu procesu spiekania tak by nie doszło do uszkodzenia spieku. Autor stwierdził, że w temperaturze 220°C zachodzi redukcja termiczna tlenku grafenu, natomiast ogrzewanie w zakresie temperatur 450-550°C w powietrzu powoduje częściowe utlenienie tlenku grafenu do tlenku węgla i wody.

W kolejnym podrozdziale 4.3.9 przedstawiono i omówiono wyniki badań gęstości względnej, mikrostruktury, struktury metodą XRD, twardości, odporności na kruche pękanie i przewodności elektrycznej próbek otrzymanych metodami odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania z folii, które podano spiekaniu swobodnemu. Dodatkowo w/w analizy przeprowadzono dla próbek otrzymanych metodą odlewania z gęstwy, które poddano spiekaniu w polu elektrycznym. Otrzymane spieki z dodatkiem tlenku grafenu metodą odlewania z gęstwy i spiekania swobodnego wykazywały podobne twardości jak spieki bez dodatku tlenku grafenu. Natomiast odporność na kruche pękanie w przypadku spieki z dodatkiem tlenku grafenu była nieco wyższa niż spieków bez dodatku tlenku grafenu. Natomiast spieki otrzymane metodą odlewania żelowego i odlewania z folii wykazywały gorszą odporność na kruche pękanie i twardość. Badania przewodności elektrycznej wykazały, że wszystkie badane spieki były izolatorami.

Część doświadczalną Autor rozprawy kończy rozdziałami: *Podsumowanie* ( 6 stron) i *Wnioski* (2 strony).

#### **Najważniejsze osiągnięcia pracy:**

Mgr inż. Michał Kukielski w rozprawie przedstawił i omówił fizykochemiczne parametry wodnych dyspersji poszczególnych składników mas lejnych i ich mieszanin. W oparciu o te badania wybrał optymalne parametry przygotowania masy lejnej do odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania z folii. Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- Otrzymanie nowego typu materiałów ceramicznych na osnowie ditlenku cyrkonu lub tritlenku diglinu zawierających cząstki tlenku grafenu lub funkcjonalizowanego tlenku grafenu.

- W oparciu o analizę termogravimetryczną surowej próbki określenie optymalnych warunków wypalania dodatków organicznych, które są niezbędne w przygotowaniu zawiesin ceramicznych jako upłynnacze, monomery inicjatory i aktywatory polimeryzacji.
- W oparciu o badania fizykochemiczne dyspersji określenie warunków stabilności dyspersji w celu uniknięcia heterokoagulacji cząstek tlenków metali i tlenku grafenu. Ponieważ heterokoagulacja wpływa niekorzystnie na jakość spieków (produktu końcowego), koniecznym jest wyeliminowanie tego zjawiska w procesie otrzymywania ceramicznych kompozytów.
- Wykazanie, że kompozyty z dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu charakteryzowały się większą odpornością na kruche pękanie niż materiały odniesienia.

### **Uwagi krytyczne i dyskusyjne**

Praca napisana jest poprawnie i zrozumiale, a rysunki i tabele są wykonane bardzo starannie i są czytelne. Jednak można zauważyć bardzo nieliczne usterki, które wymknęły się podczas korekty pracy:

- Ze względu na znaczną liczbę próbek poddanych analizom i pomiarom dobrze by było gdyby w rozprawie znalazł się wykaz stosowanych skrótów na oddzielnej karcie, który na bieżąco ułatwiłby odkodowanie omawianych próbek.
- Str. 40, Rys. 12, Podpis pod rysunkiem powinien informować dla jakich warunków obliczono prezentowane zależności, patrz str. 3 cytowanej pracy tj. [89].
- Str. 42 linia 10 od dołu, Autor pisze cytując prace 91-94: *Przyjmuje się, że w ogólnym przypadku układ jest stabilny, gdy wartość bezwzględna potencjału dzeta jest wyższa niż 30 mV, jednak w zależności od stabilizowanego układu wartość, dla której zawiesina uznawana jest za stabilną może być wyższa bądź niższa niż 30 mV (przedział 20-40 mV).* Często spotyka się taki pogląd w omawianiu stabilności układów koloidalnych, ale musimy pamiętać, że w najprostszym przypadku, klasycznej teorii DLVO, cząstki oddziałują siłami elektrostatycznym i siłami dyspersyjnymi, Sumaryczny efekt tego oddziaływania dla cząstek sferycznych zależy od elektrostatycznego potencjału powierzchni, promienia cząstek oraz stałych Hamakera cząstek fazy rozproszonej i fazy rozpraszającej. O stabilności będzie decydować wysokość bariery potencjału, którą cząstki muszą przekroczyć by ulec agregacji tj. znaleźć się w pierwszym minimum energii. Zwykle przyjmuje się, że dla zapewnienia stabilności układów koloidalnych

wysokość tej bariery powinna przekraczać 10kT. Jednak w przypadku badanych próbek tlenku grafenu obliczenie oddziaływań dyspersyjnych ze względu na geometrię cząstek i niejednorodność rozmiaru cząstek jest niemożliwa.

- Str. 68 Równanie 1 jest wyprowadzone dla sześciennych cząstek nieporowatych. Zmiana kształtu i porowatość może przyczynić się do błędnego oszacowania wielkości cząstek. Sposobem na uwzględnienie porowatości jest obliczenie powierzchni zewnętrznej adsorbent z izotermy adsorpcji azotu metodą alfa s plot.
- Str. 70-71, szkoda, że Autor rozprawy nie dokonał analizy widma XRD i na podstawie refleksu (002) nie obliczył wielkości krystalitu (ilości warstw) z użyciem równania Scherrera.
- Str. 77, Badania potencjału dzeta zawiesin. Przedstawiona metodyka badań jest prawidłowo opisana za wyjątkiem pomiarów elektrokinetycznych, w której nie podano jaki wzór stosowano do obliczania potencjału dzeta z ruchliwości elektroforetycznej i nie podano czy był stosowany i w jakim stężeniu elektrolit nośny. Jeżeli promień krzywizny cząstek był większy od długości Debye'a, to wówczas do obliczania potencjału dzeta, niezależnie od kształtu cząstek i obecności porów wewnątrz cząstek ciała stałego, może być stosowane równanie Smoluchowskiego. Jeżeli w pomiarach elektrokinetycznych nie stosowano elektrolitu, ze względu na jego niepożądaną obecność w procesie suszenia i spiekania form kompozytowych, to w zakresie pH od 4-10 powinno być stosowane równanie Henry'ego do obliczania potencjału dzeta z ruchliwości elektroforetycznej.
- W spisie literatury można zauważyć niejednolity sposób cytowania, w większości prac wymienieni są wszyscy autorzy, a w niektórych tylko pierwszy autor.
- Wydaje mi się, że Autor zbyt często używa słów: *skutkuje*, *wykorzystanie*, w ich miejsce można użyć synonimów.

## **Wniosek**

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Michała Andrzeja Kukielskiego pt. „Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych i otrzymywanych z nich kompozytów ceramika – grafen” stanowi rozwiązanie oryginalnego problemu naukowego jakim jest opracowanie metody otrzymywania kompozytów ceramicznych ditlenek cyrkonu lub tritlenek diglinu z dodatkiem tlenku grafenu lub sfunkcjonalizowanego tlenku grafenu. Dobór



literatury i sposób omówienia prezentowanych w nich zagadnień wskazuje na to, że Autor ma bardzo dobre rozeznanie w pracach naukowych odnoszących się do fizykochemii układów dyspersyjnych oraz inżynierii ceramicznych materiałów kompozytowych. Przedstawiona w pracy metodyka badań jest prawidłowo dobrana i kompletna. Sposób prezentacji wyników badań jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że Pan mgr inż. Michał Andrzej Kukielski w oparciu o posiadaną wiedzę potrafi naukowo omawiać uzyskane wyniki i wyciągać z nich właściwe wnioski. Cel rozprawy jaki postawił Autor został zrealizowany. Mgr inż. Michał Andrzej Kukielski przygotowując rozprawę doktorską wykazał się zdolnością samodzielnego prowadzenia badań. Wymienione w recenzji uwagi i uchybienia edytorskie nie umniejszają wartości merytorycznej pracy, która w zdecydowanej większości jest wykonana profesjonalnie i bardzo starannie. Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr. inż. Michała Andrzeja Kukielskiego całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz. U. z 2018r., poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i w związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Michała Andrzeja Kukielskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin 17 sierpień 2023 r.

