



dr hab. inż. Izabela Hager, prof. PK  
Wydział Inżynierii Lądowej  
Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki  
Instytut Materiałów i Konstrukcji Budowlanych  
Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków  
e-mail: ihager@pk.edu.pl

Kraków, 26 maja 2019 r.

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej

**Pani mgr inż. Małgorzaty Krzystek**

p.t. *„The assessment of the applicability of cementitious composites incorporating electrochemically exfoliated graphene in building structures”*

### **1/ Podstawy opracowania recenzji**

Recenzję opracowano w związku pismem Prof. dr hab. inż. Joanny Bzówki Dziekan Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej nr RB-0/4020/18/19) informującym mnie o decyzji Rady Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej z dnia 20 marca 2019 roku w sprawie powierzenia mi obowiązków recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Krzystek.

Podstawą merytoryczną opracowania recenzji stanowiła załączona rozprawa doktorska opracowana w języku angielskim pod tytułem: *„The assessment of the applicability of cementitious composites incorporating electrochemically exfoliated graphene in building structures”*.

Podstawę prawną recenzji stanowią:

- i) Ustawa z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami);
- ii) Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U., poz. 1586).

### **2/ Ogólna charakterystyka rozprawy**

Pani mgr inż. Małgorzata Krzystek przedstawiła 142 stronicową rozprawę przygotowaną w języku angielskim i zatytułowaną: *„The assessment of the applicability of cementitious composites incorporating electrochemically exfoliated graphene in building structures”*. Autorka nie zamieściła w pracy streszczenia i tytułu w języku polskim (*Ustawa o stopniach...*) .

Tytuł pracy sugeruje, że badania wyjdą poza badania w skali materiału. W mojej opinii tytuł powinien odnosić się do materiałów z matrycą cementową lub zapraw, co trafniej oddałoby zakres realizowanych prac.

Dokument składa się z 4 rozdziałów, spisu ilustracji i bogatego spisu literaturowego liczącego 244 pozycji. Sposób przygotowania edytorskiego pracy oceniam bardzo wysoko. Jest to dokument opracowany z ogromną starannością, informacje przedstawiane są w sposób uporządkowany, a wyniki badań przedstawiane tabelarycznie lub na wykresach są prezentowane w sposób jednoznaczny i czytelny. Autorka zadbała o prawidłowe cytowania źródeł informacji jak również uzyskała, jak wskazuje w tekście, pozwolenia wydawnictw na przedstawienie reprodukcji.

### 3/ Ocena celu, zakresu i głównych tez pracy oraz celowości podjęcia tematu pracy

Cel i zakres pracy jak również tezy pracy zostały przedstawione w rozdziale 1 w sposób klarowny i zrozumiały wprowadzając czytelnika w problematykę badawczą Autorki.

Celem pracy jest poznanie właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkiem grafenu i weryfikacja potencjału zastosowania tego nanododatku celem uzyskania poprawy struktury i właściwości badanych materiałów. Problem, którym zajęła się Doktorantka dotyczył uzyskania jednolitego rozmieszczenia cząstek nanododatku w zaczynie cementowym. Jak donosi *Sobolkina et al. 2012* oraz *Torabian Isfahani et al. 2016* grafen po wymieszaniu z wodą ma tendencje do tworzenia skupisk, co po wymieszaniu z cementem może prowadzić do tworzenia niejednorodnej budowy wewnętrznej, a w konsekwencji prowadzi do osłabienia materiału i pogorszenia jego właściwości mechanicznych. Autorka zwraca uwagę na GO tlenek grafenu, który według doniesień literaturowych łatwo dysperguje w wodzie, jednak pogarsza płynność, urabialność i właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Zastosowanie tlenku grafenu wymaga stosowania środków powierzchniowo czynnych lub procesów dyspersji ultradźwiękowej. Ponadto, Autorka wskazuje na nieliczne doniesienia literaturowe dotyczących zastosowania grafenu kilku-warstwowego jakim zajmuje się w swojej pracy, który według niej posiada korzystniejsze właściwości w porównaniu z grafenem wielowarstwowym posiadając min korzystniejszy wskaźnik smukłości (jaki?) dzięki mniejszej przeciętnej grubości. Autorka za cel postawiła sobie również dopracowanie procedury mieszania składników, która zapewni optymalizację całego procesu wytwarzania tego typu kompozytów, nie wymagającą stosowania środków powierzchniowo czynnych i metod ultradźwiękowych.

Sześć ambitnych tez zaproponowanych przez Autorkę wprowadza czytelnika również w zakres zrealizowanych prac eksperymentalnych:

**Teza 1** dotyczy możliwości wytwarzania kompozytów z grafenem bez stosowania środków powierzchniowoczynnych i metod ultradźwiękowych;

**Teza 2** dodatek EEG nie pogarsza konsystencji zapraw, tak więc jego stosowanie nie wymaga użycia superplastyfikatorów;

**Teza 3** dodatek (pewnej ilości) EES poprawi strukturę zaczynu cementowego wpływając korzystnie na proces hydratacji;

**Teza 4** zwiększona gęstość struktury zaczynu w zaprawach z EES wpłynie korzystnie na odporność na działanie chlorków;

**Teza 5** możliwe jest uzyskanie stopnia perkolacji dla ilości EES w zakresie 0,05-1,0 % udziału masowego EEG;

**Teza 6** zachowanie kompozytu z EEC w złożonym stanie naprężenia będzie podobne do zachowania materiału bez tego dodatku.

Czytelnik ma wrażenie, że treść tak sformułowanych tez powstała już po zrealizowaniu badań, a nie na etapie tworzenia planu pracy jaki opracowany jest na potrzeby otwarcia przewodu. Ich sformułowanie sugeruje znany z góry rezultat badań. Być może określenie *Hypothesis* lepiej zastąpić określeniem *najważniejsze wyniki i obserwacje*.

Cel pracy został jasno wyartykułowany i dotyczy weryfikacji potencjału zastosowania grafenu kilkuwarstwowego, uzyskanego na drodze złączania elektrochemicznego (EEG), w materiałach kompozytowych z matrycą cementową w celu wzmocnienia ich struktury. Autorka w swojej pracy porównuje właściwości dla zapraw referencyjnych i z zaprawami modyfikowanymi EEG; GO i grafitem. (Nota: w dalszej części dokumentu stosowane będą oznaczenia zaproponowane przez Autorkę).

#### **4/ Ocena rozprawy i uwagi dotyczące poszczególnych rozdziałów**

##### **Rozdział 2 Przegląd stanu techniki**

Rozdział 2 stanowi wprowadzenie i przedstawia motywację dla podjęcia się przez Autorkę tej tematyki. Rozdział ten świadczy o fascynacji Autorki nanotechnologią i przedstawia wybrane kierunki badań nad zastosowaniem „nano” we współczesnym świecie. Od potencjału nanorurek węglowych poprzez nanomateriały funkcjonalne. Autorka zastanawia się czy nano-świat, którego podwoje otwarł Richard Feynman słynnym stwierdzeniem „*there is plenty room at the bottom*” oferuje rozwiązania również dla budownictwa. Nanotechnologia obecna jest w materiałach inteligentnych, które wykazują się zdolnością do samonaprawy, samooczyszczania się czy też posiadają właściwości aseptyczne. Autorka opisuje również mikroelektromechaniczne systemy do pomiaru min. stanu konstrukcji w systemach samo-monitorujących się. Na drodze do wdrożenia tych ciekawych rozwiązań materiałowych na szerszą skalę stoi nie tylko wciąż wysoka cena, ale również brak jednoznacznych opinii dotyczących wpływu nanocząstek na zdrowie człowieka.

Autorka przedstawia w rozdziale 2.2 sześć sposobów otrzymywania grafenu, następnie przedstawia obszerny przegląd literatury dotyczący badań nad kompozytami cementowymi modyfikowanymi tlenkiem grafenu głównie w postaci MLG (wielowarstwowego grafenu) i GNP (nanocząstek grafenu). Autorka zwraca uwagę na różnorodność morfologiczną MLG i GNP wynikającą z różnych metod ich otrzymywania, przedstawiając porównawcze zestawienie tych nanoproduktów w tablicy Tab 2.1.

Rozdział 2.3.3 jest szczególnie interesujący ponieważ przedstawia hipotezy dotyczące możliwych mechanizmów wzmocnienia i wpływu nanododatku na przebieg hydratacji i możliwy efekt przyspieszenia procesu wiązania. Źródła literaturowe przypisują obserwowany efekt wzmocnienia różnym mechanizmom oddziaływania grafenu, co więcej, mechanizm oddziaływania niewątpliwie zależy będzie od rodzaju, formy tego dodatku.

Należy zwrócić uwagę na dużą staranność w doborze cytowań jak i ich trafność świadczące o doskonałym przygotowaniu przez Doktorantkę przeglądu stanu techniki i szeroko zakrojonym studium zagadnienia. W kolejnych pracach Autorki sugeruję wziąć pod uwagę także ciekawe prace W. Pichóra AGH jakie ukazały się w *Materials Science* 23(2) 2017; *Composites Theory and Practice* 12(3) (2012).

### Rozdział 3 Część doświadczalna

Praca Pani mg inż. Małgorzaty Krzystek ma charakter doświadczalny i opisuje serię badań prowadzonych w oparciu o procedury badawcze stosowane dla materiałów mineralnych. W badaniach zastosowano EEG wyprodukowany według procedury opisanej przez *Eredia et al., 2017*. Z treści pracy nie wynika jaki był udział Autorki w tym etapie badawczym. W swojej pracy Autorka zwraca uwagę na znaczący wpływ dodatku grafenu w postaci GO i EEG na konsystencję zapraw wskazując na bardzo korzystne parametry zapraw modyfikowanych EEG, dla których nie odnotowano znaczącego wpływu dodatku w ilości do 0,1 % masy cementu na konsystencję badanych zapraw. Opierając się na tej istotnej obserwacji, Autorka zaproponowała procedurę przygotowania i kolejność mieszania składników w kompozytach cementowych, która stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego. W zgłoszeniu tym Pani Krzystek figuruje na pierwszej pozycji wśród autorów rozwiązania. Autorka, opisując procedurę przygotowania materiałów wskazuje na konieczność przesiewania EEG przed wymieszaniem z cementem przez sito 0,25 mm. Czy produkowany nanododatek EEG ma tendencję do granulacji?

Procedury badawcze zostały opisane w sposób wyczerpujący, zarówno dla badań cech mechanicznych: wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie bezpośrednie, jak również badania w złożonym stanie naprężenia. Wszystkie badania doświadczalne cech wytrzymałościowych realizowane były po 28 dniach dojrzewania.

Dlaczego Autorka nazywa rozdział 3.2 badaniami wstępnymi (*preliminary tests*) i z jakiego powodu rozdział dotyczący badań mechanicznych w złożonym stanie naprężenia nie został przedstawiony wspólnie z badaniami właściwości mechanicznych tylko na końcu pracy (Rozdział 3.6)?

Doktorantka realizuje, często trudne, wymagające ogromnego rygoru i wielu przygotowań badania, dla których konieczne jest prawidłowe przygotowanie próbek min: szlifowanie ich powierzchni, klejenie czujników do próbek i próbek do głowic przy rozciąganiu. W jaki sposób realizowane były podłączenia czujników tensometrycznych? Jaki jest wpływ ich obecności oraz prowadzonych przewodów (rys 3.48) na rozkład naprężenia w próbkach badanych w złożonym stanie naprężenia? Czy obecność bruzd na próbkach, którymi prowadzono przewody nie wpływała na wynik badania. Nie wszystkie informacje techniczne dotyczące realizacji tych badań możliwe są do znalezienia w tekście, co pozostawia pewien niedosyt. Czytelnik może odnieść wrażenie, iż stanowiska badawcze zostały przygotowane przez Doktorantkę, a metody badawcze opracowane przez Autorkę. Jaki był udział Autorki w opracowaniu procedur badawczych?

Autorka zrealizowała bogaty program badawczy i przeprowadziła często trudne prace doświadczalne z sukcesem realizując wymagające dużego doświadczenia technicznego eksperymenty. Wyniki badań kompozytów z dodatkiem GO i EEG porównała z wynikami uzyskanymi dla zapraw referencyjnych. Określono  $f_c$ ,  $f_t$ ,  $E$  i współczynnik Poissona dla badanych kompozytów z CEM I i CEM II zawierających 0,01; 0,03; 0,05; 0,075 i 0,1 % masy cementu EEG oraz 0,01; 0,03 i 0,05 % m.c. GO.

Autorka wykazała korzystniejsze właściwości kompozytów z dodatkiem EEG w porównaniu z GO, którego stosowanie w ilościach do 0,05 % masowo prowadziło do obniżenia właściwości mechanicznych na skutek pogarszającej się urabialności mieszanek. Jaki jest, według Autorki, satysfakcjonujący poziom wzmocnienia kompozytu cementowego, który uzasadniałby stosowanie modyfikacji dodatkiem EEG? Czy można mówić o wzmocnieniu materiału, gdy wzrost wytrzymałości na ściskanie mieści się w granicy błędu pomiaru (rys 3.10)?

W mojej opinii Autorka niepotrzebnie stara się wykazać efekt wzmacniającego grafenu EEG. Wydaje się, że potencjał zastosowania tego dodatku wynika z możliwości zwiększenia przewodnictwa

kompozytów cementowych z dodatkiem EEG i ich ogromnego potencjału zastosowania jako materiały funkcjonalne *self-sensing concrete* (SSC). Badania Autorki dotyczące określenia właściwości elektrycznych zapraw z CEM I w różnym wieku i stanie zawilgocenia są szczególnie interesujące. Próba określenia progu perkolacji, dla którego następuje znacząca zmiana właściwości elektrycznych stanowi niewątpliwie wątek któremu Autorka powinna poświęcić dalsze prace badawcze.

Autorka, w celu zinterpretowania i uzasadnienia wyników swoich badań przeprowadziła badania mikrostrukturalne określając TG, FTIR, BET, XRD jak również prowadząc obserwacje SEM wskazując, że dodatek EEG intensyfikuje proces hydratacji i ogranicza ilość portlandytu. Uważam, że wiele informacji dostarczyłyby badania metodą porozymetrii rtęciowej, umożliwiające pokazanie zmian charakterystyki porów i ich całkowity udział, pokazujące zmiany wyniku stosowana dodatku EEG, GO. W jaki sposób, według Autorki, zmienić się może charakterystyka porowatości kompozytów z dodatkiem grafenu GO a w jaki EEG?

#### **Rozdział 4 Podsumowanie**

Analiza uzyskanych wyników została przeprowadzona przez Doktorantkę w sposób prawidłowy i wyczerpujący. W rozdziale odniesiono się do tez przedstawionych w Rozdziale 1 i przedstawiono osiągnięte przez Autorkę cele pracy: opracowanie przeglądu literatury dotyczący możliwości zastosowania nanotechnologii w budownictwie; opracowania procedury wytwarzania tworzyw cementowych z elektrochemicznie rozwarstwianych grafenem (EEG); przebadano wpływ grafenu na konsystencję zapraw; określono wpływ EEG na właściwości mechaniczne (wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie) jak również określono zachowanie tych zapraw w złożonym stanie naprężenia; określono odporność na korozję chlorkową; jak również określono poziom perkolacji i wyznaczono elektro-oporność zapraw zawierających EEG.

Autorka przedstawia w tym rozdziale perspektywy dotyczące dalszych przewidzianych do realizacji działań zwracając uwagę na konieczność prowadzenia dalszych badań na betonach i poszerzenia prac o obserwacje prowadzone po dłuższym okresie dojrzewania >28 dni. Czy wyniki badań na zaprawach według Autorki zachęcają do badania betonów i na ile wyniki badań zapraw mogą być przenoszone na beton? Jaki mechanizm mógłby spowodować poprawę parametrów wytrzymałościowych w betonie?

#### **5/ Podsumowanie i wniosek końcowy**

Rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Małgorzaty Krzystek zatytułowanej pt. „*The assessment of the applicability of cementitious composites incorporating electrochemically exfoliated graphene in building structures*” dotyczy tematyki bardzo aktualnej, ponieważ określa możliwości zastosowania płatków grafenu jako dodatku do kompozytów z matrycą cementową i określenia wpływu tego dodatku na podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne tych kompozytów.

Wartość naukową pracy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Krzystek oceniam bardzo wysoko i uważam, że Autorka prawidłowo zaplanowała i przeprowadziła eksperymenty doświadczalne. W swojej pracy zastosowała nowoczesne metody badań korzystając skutecznie z doświadczeń zespołów badawczych, z którymi współdziałała. Intensywna i interdyscyplinarna współpraca pomiędzy zespołami z kraju i zagranicy zaowocowała obszernym opracowaniem, które pozwoliło na uzyskanie bardzo obiecujących wyników.

Jak wykazała Autorka dodatek elektrochemicznie rozwarstwanego grafenu nie powoduje niekorzystnego wpływu na urabialność zapraw stanowiąc alternatywę dla tlenku grafenu. Zmodyfikowane właściwości elektryczne tych kompozytów poprzez dodatek EEG przy niewielkim wpływie na wytrzymałość na ściskanie i poprawie wytrzymałości na rozciąganie otwiera nowe wątki badawcze, które Autorka niewątpliwie podejmie w dalszych swoich pracach.

**Biorąc powyższe pod uwagę, przedłożoną rozprawę oceniam wysoce pozytywnie jako przykład opracowania interdyscyplinarnego z zakresu chemii, inżynierii materiałowej i budownictwa. Spełnia ona w pełni wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2014 r. poz. 1852, z 2015 r. poz. 249) z późniejszymi zmianami, w związku z czym wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**



dr hab. inż. Izabela Hager, prof. PK