

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. *The assessment of the applicability of cementitious composites incorporating electrochemically exfoliated graphene in building structures* autorstwa mgr inż. Małgorzaty Krystek

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo Dziekana Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Joanny Bzówki (L.dz. RB-0/4020/18/19) z dnia 28.03.2019 informujące o powierzeniu mi przez Radę Wydziału obowiązków recenzenta i opracowania opinii rozprawy doktorskiej jak to sformułowano powyżej. Rozprawa jest przedstawiona w języku angielskim, mimo to – zgodnie z wyraźnym wskazaniem Zleceniodawcy – recenzję opracowano w języku polskim.

2. Przedmiot recenzji

Przedmiot recenzji stanowi opracowanie pt. *The assessment of the applicability of cementitious composites incorporating electrochemically exfoliated graphene in building structures* autorstwa mgr inż. Małgorzaty Krystek przedstawione Radzie Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej jako rozprawa doktorska. Promotorami pracy – według informacji na stronie tytułowej – są dr hab. inż. Leszek Szojda, profesor Politechniki Śląskiej i dr inż. Marcin Górski. W tym aspekcie rozprawa wyprzedza uregulowania prawne, gdyż ani obowiązująca Ustawa, ani też Ustawa 2.0 nie przewiduje takiej sytuacji.

Rozprawa liczy 166 stron maszynopisu, w tym 77 rysunków i 35 tablic. W rozprawie przytoczono 244 pozycje literaturowe, w tym 3 pozycje współautorstwa Kandydatki. Są to: zgłoszenie patentowe P.424610 z 2018 r., publikacja w wysoko renomowanym czasopiśmie *Advanced Science* z 2019 r. i publikacja w niestety wątpliwej reputacji wydawnictwie IntechOpen z roku 2018. We wstępie Autorka przedstawia rozprawę jako wynik współpracy czterech ośrodków: Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej w Gliwicach, Centrum Zaawansowanych Technologii i Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz Institute de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires Uniwersytetu w Strasburgu. Badania laboratoryjne były wykonywane na Wydziale Budownictwa Politechniki Śląskiej i w Laboratorium Nanotechnologii Uniwersytetu w Strasburgu. W rozprawie zamieszczono obszernie, bardzo osobiste podziękowania zaadresowane zarówno profesjonalnie, jak i do kręgu rodzinnego. W podziękowaniu podkreślono, że prace badawcze były finansowane z grantów badawczych Politechniki Śląskiej, Uniwersytetu w Strasburgu oraz programu Erasmus.

Rozprawa jest opatrzona mottem będącym zdaniem ze słynnego wykładu *There is plenty of room on the bottom* R. P. Feynmana (1959). Można to odczytać jako ukierunkowanie tematyki rozprawy w obszar nanotechnologii, w szczególności nanomodyfikacji.

3. Ocena celowości podjęcia tematu i trafności sformułowania tytułu

Beton jest podstawowym materiałem konstrukcyjnym, z którego od kilkadziesiąt lat wznosimy infrastrukturę naszej cywilizacji. W tej sytuacji każdy program badawczy, którego celem jest „lepszy beton”, jest więcej niż uzasadniony. Za szczególnie uzasadnione należy uznać zamierzenie osiągnięcia postępu poprzez zastosowanie metod nanotechnologii, która jest obecnie wiodącym kierunkiem rozwoju technologicznego.

Tytuł pracy *The assessment of the applicability of cementitious composites incorporating electrochemically exfoliated graphene in building structures* wydaje się dobrze oddawać bardzo ambitne zamierzenia Autorki; jednakże tytuł obiecuje więcej, niż treść dzieła zawiera. W rozprawie nie rozważano przydatności kompozytów cementowych modyfikowanych grafenem do różnych konstrukcji budowlanych – *applicability (...) in building structures* (lepiej: *construction*). Ponadto powstaje pytanie czy celowym było użycie w tytule *cementitious composites*, podczas gdy przedmiotem badań są zaprawy cementowe. Zbiór kompozytów cementowych obejmuje również zaprawy cementowe, lecz jest to pojęcie znacznie szersze (liczniejsze). Uwzględniając jeszcze pewne subtelności językowe, wydaje się, że tytuł

odpowiadający zawartości dzieła to *The performance assessment of cementitious mortars incorporating electrochemically exfoliated graphene*.

4. Ocena trafności sformułowania tezy i celów badawczych; ocena programu badawczego

We *Wprowadzeniu* sformułowano 6 hipotez badawczych. Jeśli *hypothesis* traktować jako *an unproved theory (supposition) tentatively accepted to explain certain facts or to provide basis for further investigation*, to przedstawione sformułowania tylko częściowo spełniają tę definicję. Program badawczy został bardzo szeroko zaprojektowany, mimo to nie wyczerpuje zadania zawartego w tytule *applicability (useability) in building structure (construction)*.

Niemniej hipotezy te, a następnie przyporządkowane im cele badawcze, dobrze charakteryzują całość zamierzenia badawczego, jego zakres i zawarte w nim ambicje badacza – które zasługują na szczególne podkreślenie. Stwierdzenia (wyznania!) zawarte w rozdziale 1. ukazują nie tylko ambicje badawcze, ale wręcz fascynację naukową podjętym tematem. Stąd w tekście występuje wiele przymiotników w rodzaju: *exciting, extremely exciting, tremendous, exquisite, completely new, etc.*

Autorka stawia jako zadania badawcze:

- Opracowanie prostej i skutecznej metody otrzymywania folii grafenowej (EEG) przy użyciu metody elektrochemicznej, bez konieczności stosowania ultradźwięków i środków powierzchniowo czynnych, a następnie przy użyciu tak przygotowanego modyfikatora otrzymanie zapraw modyfikowanych grafenem: grafeno-cementowych;
- Zbadanie mikrostruktury tak otrzymanych grafeno-cementowych zapraw z różną zawartością grafenu (od 0,1% do 1% masy cementu) przy zastosowaniu wielu nowoczesnych metod badań, a mianowicie: analizy termogravimetrycznej (TGA), rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD), spektroskopii transformacji Fouriera w podczerwieni (FT-JR), mikroskopii elektroskaningowej oraz metody BET do pomiaru powierzchni;
- Zbadanie konsystencji różnych mieszanek grafenowo-cementowych zapraw;
- Określenie wytrzymałości na ściskanie w trójosiowym układzie obciążeń oraz – co wymaga specjalnego odnotowania – określenia progu perkolacyjnego, a także wybranych cech mechanicznych, takich jak: wytrzymałość na ściskanie, moduł sprężystości i współczynnik Poissona, a także wytrzymałość na rozciąganie;
- Pomiar głębokości penetracji chlorków traktowany jako wskaźnik odporności korozyjnej.

Wszystkie oznaczenia, z wyjątkiem oznaczania progu perkolacyjnego i wytrzymałości na ściskanie w trójosiowym układzie obciążeń, były wykonywane dla zapraw cementowych z użyciem cementu portlandzkiego i cementu portlandzkiego z dodatkiem żużla wielkopieczowego modyfikowanego grafenem płatkowym (EEG) i dla porównania tlenkiem grafenu (GO), a także grafitem płatkowym (GF). Badania przeprowadzono dla zapraw cementowych z pięcioma różnymi zawartościami EEG: 0,1; 0,3; 0,5; 0,75; i 1,0‰ masy cementu. Badania były z reguły pięciokrotnie powtarzane.

Program badawczy należy ocenić jako nader obszerny, zdecydowanie przekraczający przeciętny zakres prac doktorskich. W szczególności zważywszy, że przedmiot badań – grafenowo-cementowe zaprawy – z istoty rzeczy wymagał nie rutynowego podejścia, zgoła o znamionach pionierskich. Ponadto badania mikrostruktury, określenie bariery perkolacyjnej i wytrzymałości w trójosiowym układzie wymagały umiejętności specjalistycznych. Z uznaniem także należy odnotować, że program badawczy obejmował opracowanie metody otrzymywania grafenu płatkowego jako modyfikatora zapraw cementowych. Mając na uwadze sposób wytwarzania zaprawy cementowej, trafnie wybrano elektrochemiczny sposób foliowania anodowego grafitu. Autorka uzyskała grafen płatkowy 1 do 5 warstwowy, o grubości ok. 1 nm wymiarach ok. 2 μm (bez udziału środków powierzchniowo czynnych), który nie ulegał zbrylaniu. Ponadto tak otrzymany grafen płatkowy można było równomiernie wymieszać z cementem. Pozwala to sądzić, że w przyszłości będzie możliwość wytwarzania suchych mieszanek grafenowo-cementowych. To bardzo obiecujący wynik.

5. Ocena poprawności wnioskowania naukowego

Autorka słusznie stwierdza, iż należało rozpocząć od dogłębnych studiów literaturowych. Zadanie w tym zakresie zostało również bardzo szeroko nakreślone jako stan wiedzy i techniki – *state-of-the-art* – w obszarze *nanotechnology in civil engineering*. Jest to zadanie ogromne, zważywszy że szacuje się, iż w ciągu ostatnich 10 lat około 2000 artykułów publikowanych rocznie jest związanych z *grafene in construction* (F. Sarpiti, A. Sarpiti, Western Sydney University).

W tym kontekście szkoda, że Doktorantka opracowując swój *state-of-the-art*, nie uwzględniła fundamentalnego dzieła¹ F. Pacheco-Torgal et al.: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. Woodhead Publishing, UK. 2018 (pierwsze wydanie 2014). W dziele

¹ L. Czarnecki: Is nanotechnology an efficient tool in eco-construction? *J Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng)*, 2019 20(5):380-381

tym, na blisko 1000 stronach, przytoczono około 3000 referencji. Porównanie to pozwala docenić ogrom zamierzenia Autorki. Niemniej oceniam, że w stosunku do celów badawczych rozprawy przegląd literatury został opracowany właściwie. Można jedynie przypuszczać, że przy innym doborze referencji ocena zastanej wiedzy przez Autorkę mogłaby być mniej krytyczna. Krytycyzm mgr M. Krystek rozciąga się również na beton cementowy. Na stronie 8. rozprawy stwierdzono: *Concrete is probably the most complex among all construction materials* z czym należy się zgodzić, ale *at the same time, the least understood*. Zważywszy, że rocznie o betonie publikuje się około 700 publikacji, stwierdzenie to wydaje się zbyt okrutne.

Przedmiot badań – grafenowo-cementowe zaprawy – z konieczności narzuca ograniczenia liczby powtórzeń pomiarów. Z reguły dysponowano 5-elementowymi zbiorami wyników. Uznanie budzi, że w odniesieniu do tych (mikro)populacji przeprowadzono sprawdzenie normalności rozkładu wyników, a także potwierdzono nie występowanie elementów odstających (outlier). Nie przeprowadzono jednakże statystycznego testu istotności różnic. W tej sytuacji można mieć uzasadnione wątpliwości czy wzrost wytrzymałości na ściskanie maksymalnie o 8% (str. 52-65) jest istotny, jeśli współczynniki zmienności wynoszą ok. 6%. Tych wątpliwości nie budzą wyniki wytrzymałości na rozciąganie, gdzie uzyskano wzrost o blisko 80% przy zawartości grafenu 0,5‰ masy cementu. Wynik ten pięknie ilustruje przesłanie tej pracy: *nanoimpuls – makrozmianna!* opisany między innymi słowami (str. 47): *the tremendous potential of the application of nanotechnology in civil engineering, in particular in concrete structures*.

Interpretacja wyników badań mikrostrukturalnych (str. 78-98), szereg zdań silnie stanowiących, ograniczony – jak już zaznaczono – z konieczności zakres badań, skłaniałby raczej do sformułowania hipotez niż zdań stanowiących. We wstępie do tych rozważań powinno się znaleźć (być powtórzone) zdanie, które kończy rozprawę *The (...) conclusions are based on experimental studies performed on short, repetitive series and therefore cannot be considered as universal*. Stwierdzenie (str. 121) *should be further experimentally evaluated* zaadresowane do *the complex stress state* odnosić się powinno również do innych wyników tej pracy.

6. Ocena redakcji naukowej

W przedłożonej do recenzji wersji rozprawy brakuje tytułu pracy i streszczenia w języku polskim. Poza tym deficytem rozprawa jest przygotowana pod względem edytorskim starannie. Można jedynie zauważyć kilka niezręczności terminologicznych; używanie wyrażenia:

- *concrete structure* (struktura betonowa) w znaczeniu *concrete construction* (konstrukcja betonowa),
- *structure* w znaczeniu *microstructure*,
- *loading* w znaczeniu *content*,
- *macro-properties* zamiast *bulk properties*,
- *stress factor* w miejsce *stress intensity factor*.

Przywołując metodę elementów brzegowych (s. 126), jest powoływany *FEM software* – powinno być *BEM software. Bounding Element Method* a nie *Finite Element Method*. Detaliczność tych uwag jedynie potwierdza staranność edytorską i upoważnia do wysokiej oceny pod tym względem.

7. Ocena trafności sformułowania wniosków

Zasadniczo zgadzam się z treścią wniosków sformułowanych przez Kandydatkę. Jednakże ze swej strony podzieliłbym je na dwie grupy – posługując się językiem oryginału – *hard conclusion* i *soft conclusion*. Zostały one odpowiednio ujęte w dwa pierwsze zdania rozdziału 4.1. *Final Conclusions*.

Hard Conclusions to: *Technologically simple yet efficient method for fabrication of novel cementitious composites incorporating EEG was developed*. Jest to niewątpliwie osiągnięcie naukowe mgr inż. Małgorzaty Krystek, stanowiące o postępie w rozwoju technologii betonu, być może nawet ten postęp wyznaczające. Stanowi to również potwierdzenie spełnienia ustawowego wymagania **oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**. Starania o przyznanie patentu w tym zakresie (p.424610, 2018) tą oryginalność również w sposób formalny potwierdzają.

Wszystkie pozostałe stwierdzenia zawarte we wnioskach, ogólnie ujęte zdaniem (s. 122) *increase the knowledge of properties of cement-graphene composites and the strengthening mechanism of graphene within cement paste* zaliczyłbym do **soft conclusions** – more suggestion than statement. Autorka zresztą sama to przyznaje w ostatnim zdaniu Rozdziału 4.1: *cannot be considered as universal*. Niemniej w obrębie tych rozważań upatrywałbym – z przekonaniem – spełnienia przez Kandydatkę drugiego wymagania ustawowego **wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną**. W tym miejscu, dla porządku, pragnę dodać, że wszystkie dotychczasowe oceny częściowe zawarte w tej recenzji wskazują, że kolejne wymaganie ustawowe **umiejętność prowadzenia pracy naukowej** nie tylko zostało spełnione, ale budzi uznanie.

Rozprawa została zakończona sformułowaniem kierunków dalszych prac. Zgadzam się z tymi wskazaniem, należało jednakże zaznaczyć, że są to **wybrane** kierunki. Pominięto np. *photovoltaic concrete panel*. W rozprawie i w przesłaniu na przyszłość pominięto także zagadnienie energochłonności nanomodyfikacji, a szerzej oddziaływania środowiskowego (w tym bardzo ważne zagrożenia zdrowotne). W tym kontekście jednak jestem umiarkowanym optymistą. Nakłady energetyczne na otrzymanie grafenu można szacować na około 1500 MJ/kg (R. Arvidson et al., 2014); nakłady energetyczne na otrzymanie cementu to około 3 MJ/kg. Zważywszy udział nanomodifikatora na poziomie 0,5‰ zawartości cementu w betonie, to podwyższenie nakładów energetycznych można przewidywać na około 15-20%. Można oczekiwać, że wskazywane przez mgr Małgorzatę Krystek korzyści techniczne zawarte w potencjale modyfikacyjnym grafeno-betonu istotnie zrekompensują te nakłady.

8. Wniosek końcowy

Zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku rozprawa doktorska powinna stanowić **oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata, a także umiejętność prowadzenia pracy naukowej** – stwierdzam, że wszystkie te warunki w odniesieniu do rozprawy mgr inż. Małgorzaty Krystek zostały spełnione w stopniu więcej niż zadowalającym.

