



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII
ŚRODOWISKA
INSTYTUT KONSTRUKCJI BUDOWLANYCH

ul. Piotrowo 5
60-965 Poznań



Dr inż. Agnieszka Śłosarczyk

Lekkie kompozyty aerożel krzemionkowy – włókna węglowe o właściwościach izolacyjnych i ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne

AUTOREFERAT

Załącznik 2PL do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Poznań, 2019

Spis treści

1. Dane osobowe.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
3. Informacje o zatrudnieniu.....	3
4. Wykaz osiągnięcia naukowego.....	4
5. Omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników będących podstawą wniosku habilitacyjnego	5
5.1 Wprowadzenie.....	5
5.2 Aerożel krzemionkowy i sposoby wzmacniania jego struktury	6
5.3 Cel i zakres badawczy pracy	7
5.4 Wyniki badań oraz ich omówienie	9
5.5 Podsumowanie	21
5.6 Bibliografia.....	24
6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	26
7. Plan dalszych badań	27

1. Dane osobowe:

Agnieszka Ślosarczyk

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

- Mgr inż. – Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, 2001
Tytuł: ***Interkalowane włókna grafitowe***

Promotor: prof. dr hab. Jan M. Skowroński
- Pedagogiczne Studium Podyplomowe, Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii i Zarządzania, 2004
- Studium doktoranckie z zakresu Technologia chemiczna i aparatura badawcza (2001-2005)
- Dr nauk chemicznych z zakresu Technologii Chemicznej – Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, 2009
Tytuł rozprawy doktorskiej: ***Wpływ fizykochemicznych i elektrochemicznych właściwości wybranych materiałów węglowych na ich modyfikujące właściwości w kompozytach cementowych***

Promotor: prof. dr hab. Jan M. Skowroński
Recenzent: prof. dr hab. inż. Krzysztof Krzysztafkiewicz, (Politechnika Poznańska)
Recenzent: prof. dr hab. Stanisław Błazewicz, (Akademia Górniczo-Hutnicza)
- Dyplom ukończenia szkolenia z zakresu mikroskopii skaningowej „Quantum”, 2014
- Dyplom ukończenia szkolenia z zakresu mikroskopii skaningowej Vega-Tescan, Warszawa, 2016

3. Informacje o zatrudnieniu:

Październik 2009 – obecnie	adiunkt, Instytut Konstrukcji Budowlanych Politechniki Poznańskiej, Zakład Materiałoznawstwa i Technologii Betonu
Październik 2001 – 2009	asystent, Instytut Konstrukcji Budowlanych Politechniki Poznańskiej, Zakład Budownictwa

4. Wykaz osiągnięcia naukowego (art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm.):

Rozprawa habilitacyjna p.t. *Lekkie kompozyty aerożel krzemionkowy – włókna węglowe o właściwościach izolacyjnych i ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne.*

Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, kwiecień 2019.

Recenzent wydawniczy: prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

5. Omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników będących podstawą wniosku habilitacyjnego

5.1. Wprowadzenie

Nanotechnologie w budownictwie są obecnie wykorzystywane w sposób ograniczony z uwagi na wysokie koszty oraz niestety bardzo często brak wiedzy w zakresie tematu. Poza tym rozpowszechnienie dotychczasowych technologii i rozwiązań systemowych bardzo często ogranicza lub nawet uniemożliwia wprowadzanie nowych rozwiązań materiałowych z uwagi na brak norm lub aprobat technicznych, a proces dopuszczający nowy produkt na rynek budowlany jest bardzo kosztowny i długi. To sprawia, że budownictwo czerpie niewiele z nowych rozwiązań materiałowych wytworzonych w oparciu o nanotechnologię, podczas gdy inne gałęzie przemysłu swój istotny rozwój w ostatnich latach zawdzięczają właśnie takim rozwiązaniom.

Mimo tych ograniczeń poszukiwanie nowych, wielofunkcyjnych materiałów dla budownictwa jest niezwykle istotnym zagadnieniem, szczególnie w aspekcie zrównoważonego rozwoju. Jednym z ważniejszych przykładów nanomodyfikacji materiału w całej objętości, obok modyfikacji stali, jest według Porro otrzymywanie aerożelu krzemionkowego [1]. Dzięki specyficznej porowatej strukturze materiał ten charakteryzuje się dużo lepszymi parametrami izolacyjnymi w porównaniu z konwencjonalnymi izolacjami. Na zalety tego materiału i jego znaczenie dla rozwoju materiałów izolacyjnych przyszłości zwracają również uwagę Gao [2].

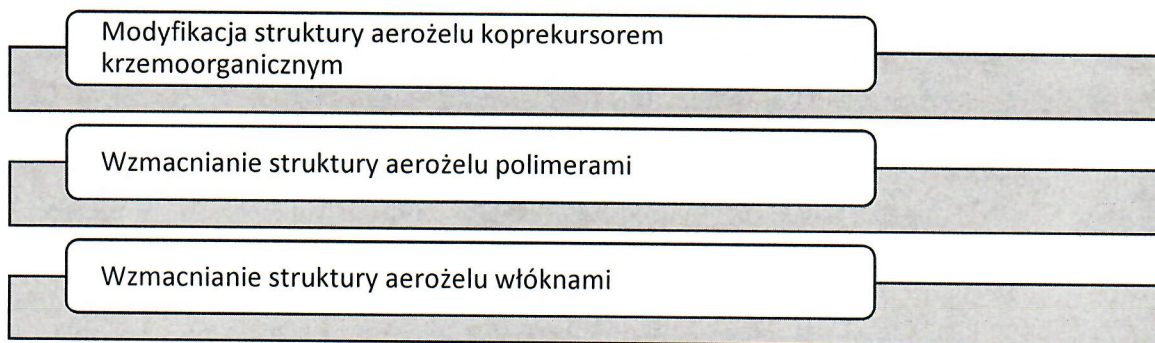
Przewiduje się, że w najbliższych latach – z uwagi na międzynarodową politykę nakazującą redukcję emisji CO₂ do atmosfery i obowiązek oszczędzania energii w wielu gałęziach przemysłu, w tym również w budownictwie – zainteresowanie i wykorzystanie produktów opartych na aerożelach krzemionkowych zdecydowanie wzrośnie. Aerożele krzemionkowe produkuje się w formie transparentnego granulatu lub proszku oraz w postaci mat aerożelowych. Do celów budowlanych, z uwagi na kruchość, aerożele krzemionkowe wymagają mieszania z innymi materiałami o lepszych parametrach mechanicznych. Uzyskuje się w ten sposób kilkufazowy materiał kompozytowy. Najczęściej stosowaną formą aerożelu krzemionkowego jest granulata aerożelowy, wykorzystywany między innymi jako wypełnienie okien oraz jako maty aerożelowe. Współczynnik przewodnictwa ciepła dla mat zależy od ilości

granulatu aerożelowego wprowadzonego do struktury włókien i wynosi od 0,020 – 0,030 W/(m·K) [3].

5.2. Aerożel krzemionkowy i sposoby wzmocnienia jego struktury

Aerożele krzemionkowe składają się w ponad 95% z powietrza, pozostałą część stanowi krystaliczny szkielet krzemionkowy (SiO₂). Posiadają otwartą strukturę porowatą, składającą się z cząstek o średnicy poniżej 10 nm i porów o rozmiarze poniżej 50 nm. Te cechy sprawiają, że aerożele krzemionkowe osiągają bardzo niskie gęstości w zakresie 0,03 – 0,35 g/cm³, przy stosunkowo wysokich powierzchniach właściwych (500 – 1200 m²/g). Ponadto charakteryzują się niskim współczynnikiem przewodnictwa cieplnego poniżej 0,02 W/(m·K), niską stałą dielektryczną 1,1 i prędkością rozchodzenia dźwięku 100 m/s oraz współczynnikiem załamania światła w zakresie 1,0 – 1,08 [4, 5]. Wyjątkowe właściwości aerożeli krzemionkowych sprawiają, że są one wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, między innymi jako materiały izolujące cieplnie i akustycznie [6, 7], katalizatory i nośniki substancji aktywnych [4, 8, 9], adsorbenty gazów, cieczy i energii oraz sensory [10-12].

Obok wielu zalet wymienionych powyżej aerożele krzemionkowe posiadają również wady, z których najistotniejszą, warunkującą ich szersze zastosowanie w przemyśle, jest kruchość. Sposoby wzmocnienia struktury żelu krzemionkowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1 Strategie wzmocnienia aerożelu krzemionkowego

Przez właściwy dobór poszczególnych parametrów syntezy, prekursora i sposobu modyfikacji już na etapie syntezy można wpływać na końcowe właściwości strukturalne i mechaniczne aerożeli krzemionkowych. Wytrzymałość i sztywność żelu można poprawiać na etapie starzenia żelu przez rozpuszczanie i powtórne strącanie krzemionki z powierzchni cząsteczek na granicę cząstka – cząstka oraz przyłączanie i/lub strącanie nieprzereagowanych podczas żelowania oligomerów. Innym sposobem jest dodawanie do roztworu przed i po momencie żelowania dodatkowych ilości prekursora lub kopreursora, który wbudowuje się w strukturę żelu, prowadząc do jej wzmocnienia [13-15].

Poza zmianą parametrów syntezy, właściwości mechaniczne aerożeli krzemionkowych mogą być modyfikowane przez wprowadzenie do ich struktury różnych dodatków, np. nanocząstek i nanotlenków metali czy zastosowanie wzmocnienia w postaci krótkiego włókna rozproszonego lub mat z włókien [16-18]. Prowadzone są również prace badawcze nad pokrywaniem powierzchni żeli krzemionkowych polimerami [19-22]. Efektem takiego działania jest utworzenie na powierzchni żelu krzemionkowego, przed etapem jego suszenia, warstwy polimeru, która podwyższa odporność na pękanie szkieletu krzemionkowego. Niemniej jednak najłatwiejszym sposobem poprawy trwałości aerożelu krzemionkowego jest stosowanie wzmocnienia w postaci włókien.

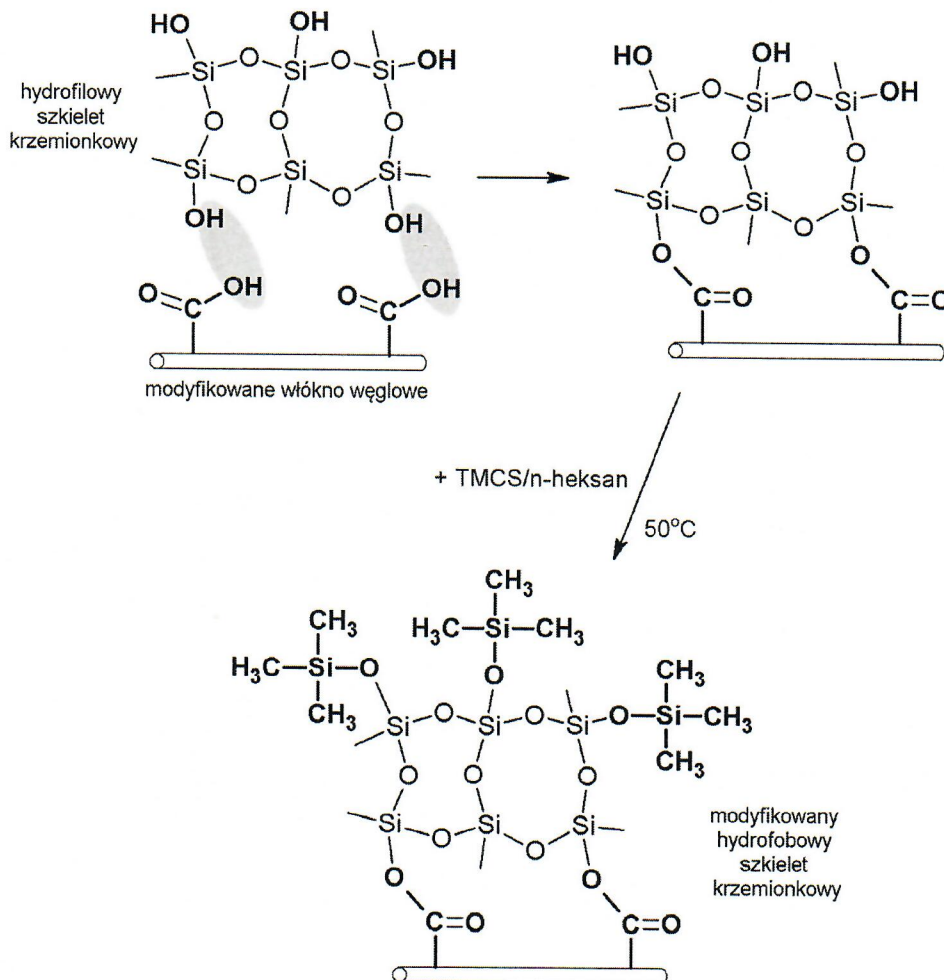
5.3. Cel i zakres badawczy pracy

Głównym celem pracy było opracowanie nowego materiału o właściwościach izolacyjnych w oparciu o aerożel krzemionkowy wzmocniony krótkim włóknem węglowym w postaci rozproszonej. Dzięki zastosowaniu jako wzmocnienia aerożelu krzemionkowego włókien węglowych uzyskano nowe cechy kompozytu – zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego i pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego. W trakcie prowadzenia badań postawiono następujące tezy badawcze:

Wstępne badania prowadzono z wykorzystaniem związków krzemooorganicznych typu tetrametoksylan TMOS i tetraetoksylan TEOS stosując dwustopniową syntezę zol-żel w obecności katalizatora zasadowego. Zastosowano suszenie w warunkach nadkrytycznych i atmosferycznych uzyskując zbliżone parametry fizykochemiczne nanokompozytów [23, 24]. Bazując na pozytywnych wynikach badań postanowiono w kolejnym etapie badań jako prekursor aerożelu krzemionkowego zastosować znacznie tańsze od związków krzemooorganicznych szkło wodne oraz suszenie w warunkach atmosferycznych z pominięciem droższego i trudniejszego do realizacji na skalę przemysłową suszenia w warunkach nadkrytycznych. Z uwagi na potencjalne wykorzystanie w budownictwie syntezę aerożelu krzemionkowego postanowiono prowadzić w obecności katalizatora kwasowego – kwasu cytrynowego. Studium literaturowe wskazało na znacznie lepsze parametry strukturalne aerożeli krzemionkowych syntezowanych w obecności słabych kwasów organicznych niż w przypadku silnych kwasów nieorganicznych, np. kwasu solnego, którego obecność może dodatkowo wpływać negatywnie na inne materiały budowlane, między innymi beton, czy stal [25]. Celem tego etapu badań było ustalenie warunków i sposobu syntezy żelu krzemionkowego. Zdecydowano się na znacznie szybszą syntezę jednostopniową z roztworu

szkła wodnego, z pominięciem etapu wstępnego - otrzymywania kwasu krzemowego, co w przyszłości może przełożyć się na łatwiejszy i tańszy sposób syntezy tego nanokompozytu.

Zastosowano suszenie w warunkach atmosferycznych z uwzględnieniem modyfikacji powierzchni żelu krzemionkowego trimetoksychlorosilanem TMCS z równoczesnym zastosowaniem włókien węglowych jako wzmocnienia struktury aerożelu. Wykorzystano włókna węglowe otrzymywane ze znacznie tańszego prekursora węglowego - paku węglowego, charakteryzujące się stosunkowo wysokim współczynnikiem wytrzymałości na rozciąganie do gęstości objętościowej, dobrą stabilnością temperaturową do 600°C, kompatybilnością i dobrym przewodnictwem elektrycznym. Włókna węglowe poddano modyfikacji powierzchni w kwasie azotowym zwiększając w ten sposób udział tlenowych grup funkcyjnych na ich powierzchni i zwiększając liczbę połączeń pomiędzy szkieletem krzemionkowym a włóknami węglowymi. Schemat procesu syntezy kompozytu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Synteza kompozytu aerożel krzemionkowy - włókna węglowe

Założono, że równoczesna modyfikacja struktury żelu krzemionkowego trimetoksychlorosilanem i włóknami węglowymi przyczyni się do uzyskania pożądanych parametrów strukturalnych i mechanicznych kompozytu i umożliwi szybki proces syntezy tego nanomateriału. Dodatkowo reakcja między włóknami węglowymi a szkieletem krzemionkowym ma skutkować obniżeniem kontrakcji aerożelu krzemionkowego podczas wysychania oraz obniżyć pylenie kompozytu, jakie ma miejsce w produkowanych obecnie na rynku matach aerożelowych z wykorzystaniem włókien szklanych czy polimerowych. Ponadto wprowadzenie do struktury aerożelu krzemionkowego włókien węglowych będzie skutkowało uzyskaniem nowych funkcji materiału, między innymi zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego oraz ekranowania promieniowania elektromagnetycznego.

5.4. Wyniki badań oraz ich omówienie

5.4.1. Właściwości fizykochemiczne kompozytu aerożel krzemionkowy - włókna węglowe

Aerożel krzemionkowy i jego kompozyty z włóknem węglowym otrzymywano z 10% wodnego roztworu krzemianu sodu w obecności kwasu cytrynowego o stężeniu 1 mol/dm³. Włókna dodawano do roztworu krzemianu sodu przed momentem żelowania w ilości 1, 5, 10 i 15% obj. i mieszano na mieszadle magnetycznym do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Po żelowaniu kompozyty umieszczano na dobę w mieszaninie wody i metanolu w stosunku objętościowym 1:1, a następnie na tydzień w metanolu. Następnie prowadzono modyfikację struktury żelu w mieszaninie TMCS/n-heksan w stosunku objętościowym 1:4 przez 24h w temperaturze 50°C. Po tym czasie kompozyty wyjmowano z roztworu i suszono na powietrzu.

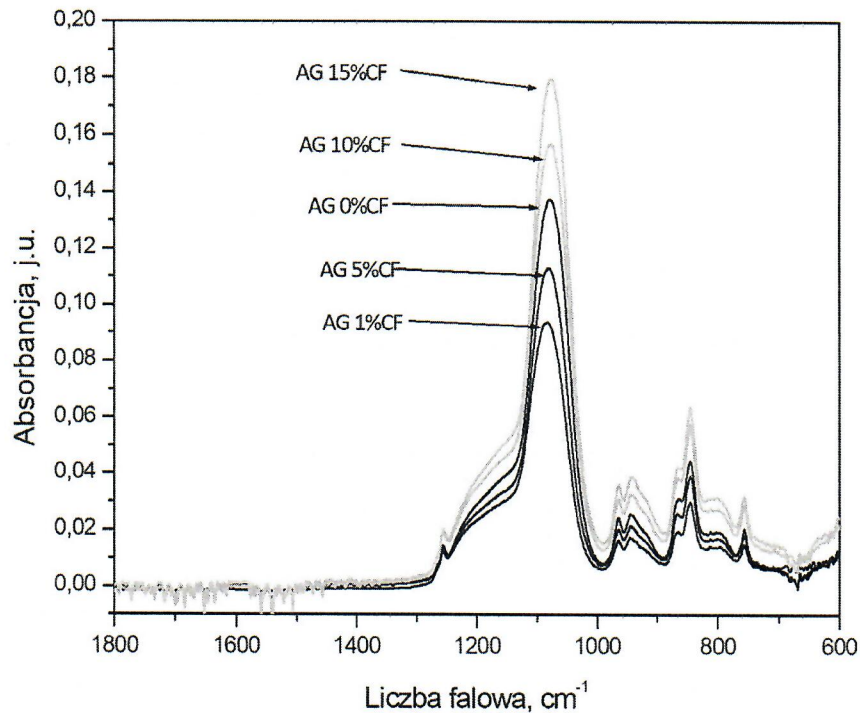
W tabeli 1 przedstawiono wyniki podstawowych parametrów fizykochemicznych aerożeli krzemionkowych i kompozytów otrzymywanych z 10-procentowego wodnego roztworu krzemianu sodu w zależności od ilości włókien. Analiza wyników pokazuje, że mniejsze ilości włókien 1 i 5% obj. wpływają na podwyższenie gęstości kompozytu i zwiększenie powierzchni właściwej, natomiast większe 10 i 15% powodują obniżenie gęstości materiału, dając nieco niższe wartości powierzchni właściwej niż czysty aerożel krzemionkowy. Obecność włókien węglowych w strukturze aerożelu wpływa natomiast pozytywnie na skurcz podczas suszenia, wraz z większą ilością włókien obserwowano spadek skurczu objętościowego materiału. Najlepsze parametry strukturalne uzyskano dla aerożelu z 5-procentowym dodatkiem włókien węglowych, natomiast próbka miała liczne spękania. Dopiero przy 10-procentowym dodatku włókien kompozyt posiadał zwartą strukturę bez mikrospekkań.

Tabela 1. Fizykochemiczna charakterystyka kompozytów aerożel krzemionkowy - włókna węglowe w zależności od ilości włókien

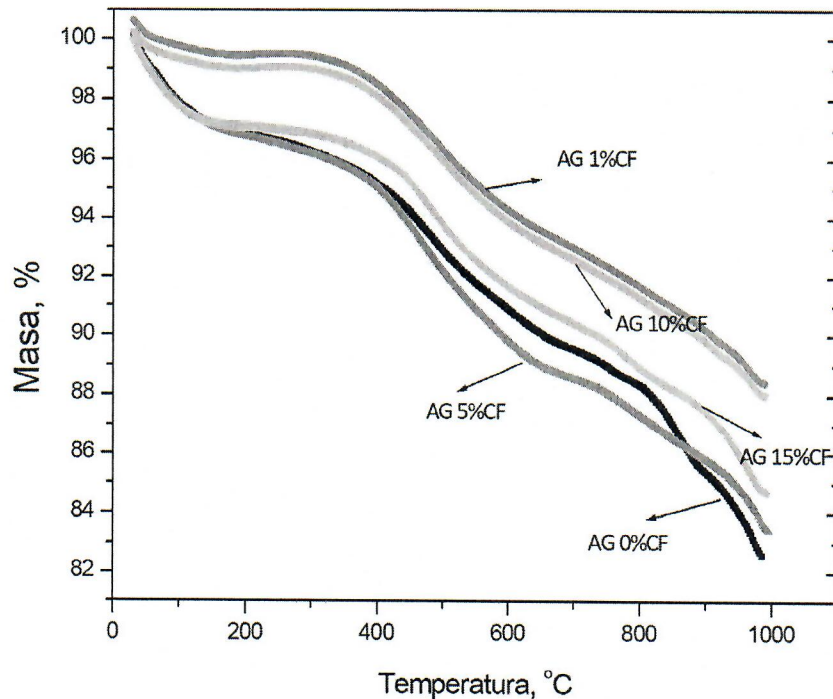
Rodzaj próbki	Gęstość, g/cm ³	Skurcz obj. %	Powierzchnia właściwa, m ² /g	Średnia średnica porów, nm	Średnia objętość porów, cm ³ /g
AG0%CF	0,209	granulat	496,5	10,2	1,271
AG1%CF	0,336	67,5 liczne mikrospękania	551,0	12,2	1,694
AG5%CF	0,233	52,3 mikrospękania	571,3	14,6	2,091
AG10%CF	0,199	44,6	474,6	14,5	1,724
AG15%CF	0,225	44,4	467,0	12,7	1,486

Na rysunku 3 przedstawiono widma w podczerwieni zarejestrowane dla aerożeli i ich kompozytów z włóknem węglowym w zależności od ilości włókien. Dla wszystkich materiałów zgodnie ze wstępnymi badaniami i wynikami dla TEOSu i TMOSu przy liczbie falowej około 1100 cm⁻¹ pojawia się pik przypisywany wiązaniom Si-O-Si szkieletu krzemionkowego [26]. W przypadku kompozytów z włóknami w ilości 1 i 5% intensywność tego piku maleje, natomiast dla kompozytów z włóknami w ilości 10 i 15% intensywność pasma wzrasta. Większy udział wiązania Si-O-Si w kompozytach z 10- i 15-procentowym udziałem włókien może pośrednio wskazywać na reakcję między szkieletem krzemionkowym i powierzchnią włókien węglowych od których rozpoczyna się wzrost łańcucha krzemionkowego. Dodatkowo we wszystkich przypadkach obserwowano piki przy liczbach falowych 1258 cm⁻¹, 847 cm⁻¹ i 758 cm⁻¹ odpowiadające wiązaniu Si-C, co jest związane z modyfikacją żelu w TMCS [27, 28].

Z kolei analiza termogravimetryczna przedstawiona na rysunku 4 wykazała, że wyższą stabilność temperaturową wykazywały kompozyty z 1- i 10-procentowym dodatkiem włókien węglowych, do temperatury 400° obserwowano 2-procentowy ubytek masy, podczas gdy dla pozostałych materiałów wynosił on 4%. Niemniej jednak wszystkie materiały wykazywały wysoką stabilność do temperatury 700°C, co objawiało się odpowiedni 6- i 10-procentowym ubytkiem masy i wskazywało na skuteczną modyfikację struktury w TMCS. Analiza fizykochemiczna kompozytów aerożel krzemionkowy - włókna węglowe wykazała, że trwałe struktury o dobrej stabilności temperaturowej uzyskano w przypadku 10 i 15-procentowego udziału włókien węglowych. Te dwa kompozyty poddano w dalszej części pracy wnikliwej analizie właściwości mechanicznych, przewodzących i ekranujących.

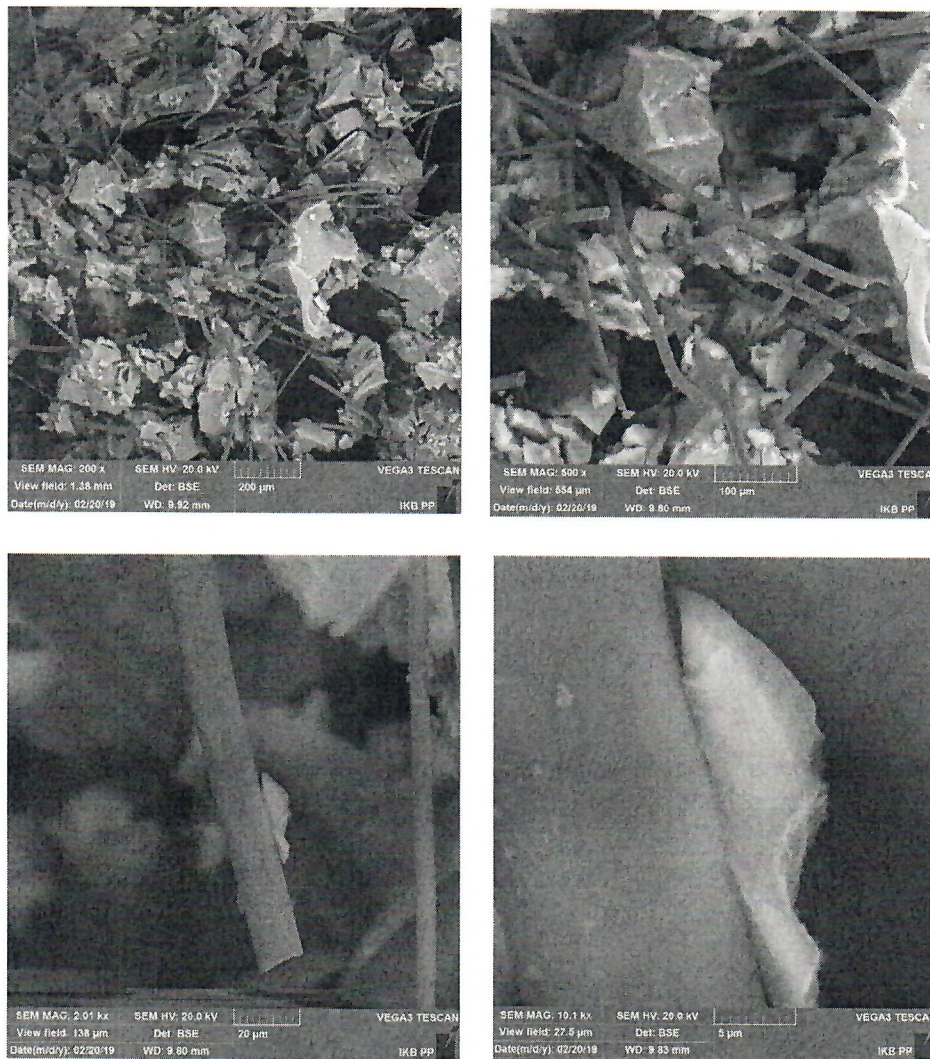


Rys. 3. Analiza FTIR uzyskana dla aerożeli i ich kompozytów z włóknem węglowym w zależności od ilości włókien (prekursor 10% r-r szkła wodnego, suszenie atmosferyczne)



Rys. 4. Krzywe termograwimetryczne uzyskane dla aerożeli i ich kompozytów z włóknem węglowym w zależności od ilości włókien (prekursor 10% r-r wodny szkła wodnego, suszenie atmosferyczne)

Na rysunku 5 przedstawiono wybrane obrazy mikrostruktury kompozytu aerożel krzemionkowy - włókna węglowe w udziale objętościowym powyżej 10%.



Rys. 5. Obrazy SEM mikrostruktury kompozytu aerożel krzemionkowy - włókna węglowe

Na obrazie widoczne są dwie przenikające się struktury aerożelu krzemionkowego i włókien węglowych. Dodatkowo w strukturze widoczne są pory o średnicach od 50 do 100 μm powstałe prawdopodobnie w wyniku kontrakcji żelu podczas suszenia i ograniczania tworzenia jednorodnej struktury aerożelu przez obecność dużych udziałów włókien węglowych. Na zdjęciu przedstawiono również pojedyncze włókno węglowe i granicę faz między włóknem węglowym a aerożelem krzemionkowym. Obraz wskazuje na bardzo dobrą adhezję aerożelu do powierzchni włókien, co jest wynikiem reakcji między utlenioną powierzchnią włókien i grupami wodorotlenowymi, zlokalizowanymi na powierzchni żelu krzemionkowego.

5.4.2. Właściwości mechaniczne, elektryczne i izolacyjne kompozytu aerożel krzemionkowy - włókna węglowe

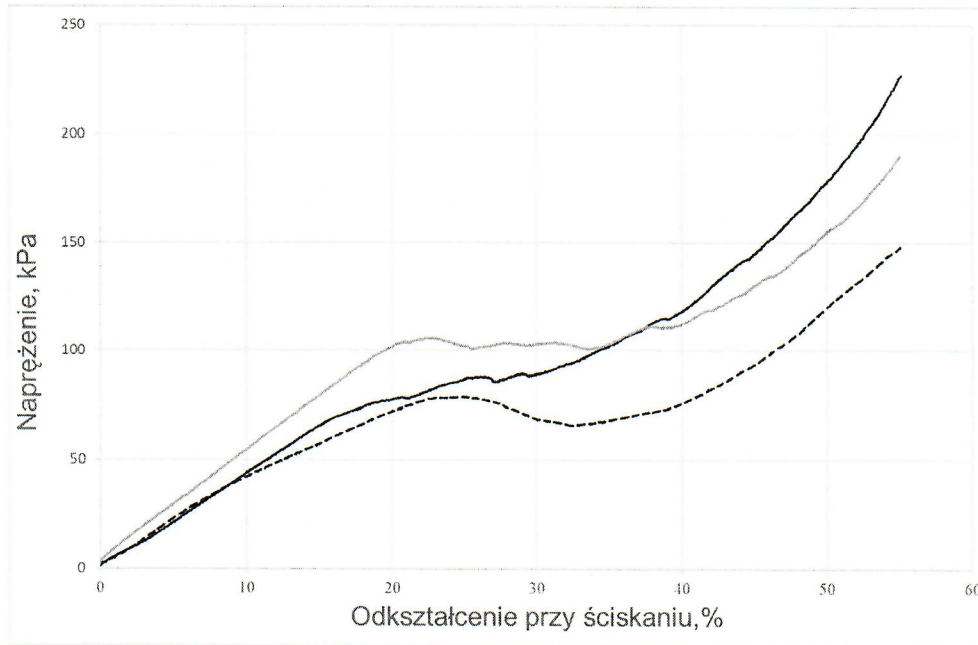
Analiza fizykochemiczna kompozytów zamieszczona powyżej wykazała, że dopiero dla 10- i 15-procentowego dodatku włókien otrzymano trwałą strukturę kompozytu bez wyraźnych

spękań. W przypadku mniejszych ilości włókien struktura materiału była bardzo krucha i nie nadawała się do badań mechanicznych. Analizę mechaniczną kompozytów prowadzono zatem dla dwóch materiałów z największą zawartością włókien oznaczonych jako AG10%CF i AG15%CF. W pierwszym etapie obciążano próbki kompozytów do maksymalnego odkształcenia w jednoosiowym ściskaniu z prędkością przyrostu naprężenia 1 mm/min. Na podstawie krzywych naprężenie – odkształcenie ustalono zakresy sprężystości materiału i w drugim etapie badano zależności naprężenia od odkształcenia i naprężenia od przemieszczenia w zakresie sprężystym. Na podstawie krzywych naprężenie – odkształcenie wyznaczono maksymalne wartości wytrzymałości na ściskanie. Dodatkowo na podstawie wysokości próbek przed i po obciążeniu ściskającym w zakresie sprężystym wyznaczono sprężystość powrotną kompozytów. Jest to cecha fizyczna określająca zdolność materiału do odzyskania pierwotnego kształtu i objętości po usunięciu sił zewnętrznych wywołujących odkształcenie.

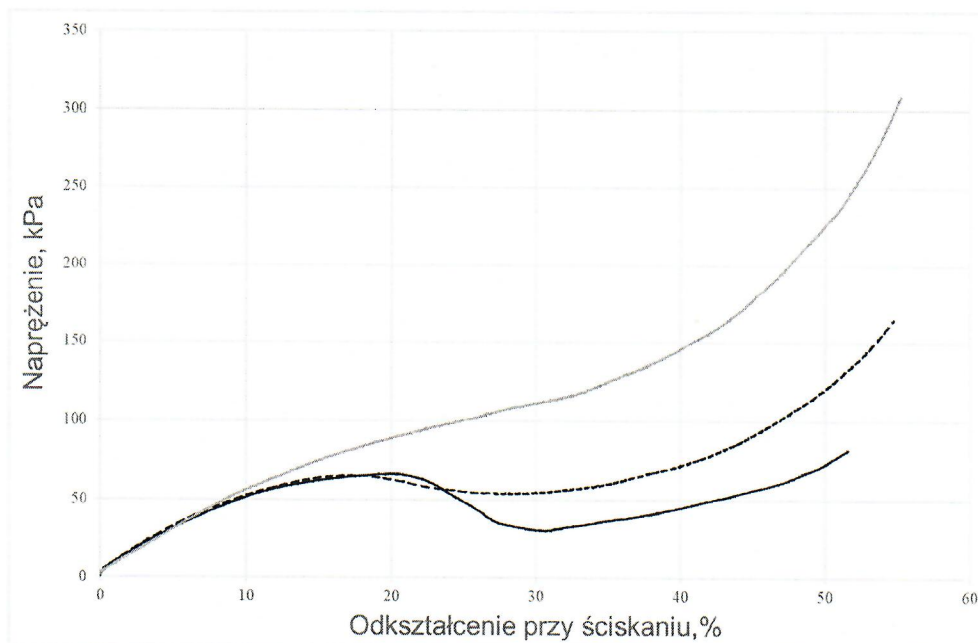
Krzywe naprężenie – odkształcenie przy ściskaniu przedstawiono na rysunkach 6 i 7 odpowiednio dla kompozytów aerożelowych z 10 i 15-procentowym dodatkiem włókien węglowych. Dla obu kompozytów na krzywych widoczne są trzy zakresy, pierwszy – sprężysty określający liniowy wzrost naprężenia do 20% odkształcenia próbki, drugi zakres – poza-sprężysty - od 20 do 30% odkształcenia próbki (plastyczno-sprężysty), i trzeci zakres powyżej 30% odkształcenia, podczas którego zachodzi zagęszczanie struktury aerożelu i stopniowa degradacja materiału. Podobne charakterystyki materiału uzyskano w innych kompozytach na bazie aerożelu krzemionkowego oraz włókien, które były szczegółowo opisywane między innymi przez innych badaczy [29-31]. Analizując krzywe naprężenie odkształcenie dla kompozytów z 10- i 15-procentowym dodatkiem włókien widać, że kompozyt z mniejszą zawartością wykazuje wyższe wartości naprężenia w zakresie do 20% odkształcenia próbki niż kompozyt z większą ilością włókien. Zdecydowanie wyższe wytrzymałości na ściskanie wykazywał kompozyt aerożelowy z 10-procentowym dodatkiem włókien, mimo, że oba materiały wykazywały zbliżoną odkształcalność, po usunięciu obciążenia próbki wracały do wyjściowych kształtów na poziomie 93%. Dla obu materiałów ugięcie próbki przy odkształceniu 20% wynosiło 2,5 mm.

Lepsze parametry kompozytu z dodatkiem 10% włókien węglowych są wynikiem jednorodnej struktury kompozytu, w tym przypadku uzyskano wyższe parametry strukturalne aerożelu i wyższą porowatość. Obecność większych udziałów włókien w matrycy aerożelowej

sprawia, że nie wszystkie włókna są związane ze szkieletem krzemionkowym i zgodnie z rysunkiem tworzą się w strukturze mikropory, które osłabiają strukturę kompozytu pod względem mechanicznym. Wyniki wytrzymałościowe i strukturalne wyraźnie wskazują, że korzystniejsze rozmieszczenie włókien węglowych w matrycy aerożelowej uzyskano w przypadku kompozytu AG10%CF.



Rys. 6. Krzywe naprężenie – odkształcenie przy ściskaniu zarejestrowane dla AG 10% CF



Rys. 7. Krzywe naprężenie – odkształcenie przy ściskaniu zarejestrowane dla AG 15% CF

W tabeli 2 przedstawiono wyniki parametrów mechanicznych, przewodnictwa elektrycznego i współczynników przewodzenia ciepła aerożelu krzemionkowego i jego kompozytów z włóknem węglowym w udziałach objętościowych 10 i 15%.

Tabela 2. Fizyko mechaniczna charakterystyka kompozytów aerożel krzemionkowy - włókna węglowe w zależności od ilości włókien

Parametr	AG10%CF	AG15%CF
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	0,054 ± 0,012	0,038 ± 0,008
Sprężystość powrotna, %	93,3	93,3
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,0325 ± 0,0005	0,0332 ± 0,0010
Przewodnictwo elektryczne, mS/cm	0,015 ± 0,005	0,055 ± 0,005

Do wyznaczenia przewodnictwa właściwego badanych materiałów wykorzystano technikę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Materiały nieprzewodzące mogą przewodzić prąd elektryczny po wprowadzeniu do ich struktury cząstek lub włókien o właściwościach przewodzących w udziałach zapewniających osiągnięcie tzw. progu perkolacji. Jest to minimalna ilość dodatku przewodzącego, która umożliwia stykanie się cząsteczek lub włókien i stworzenie w materiale sieci połączeń umożliwiających płynięcie prądu. Zdecydowanie łatwiej uzyskuje się próg perkolacji dla włókien niż dla cząstek kulistych, jest to możliwe już przy kilkuprocentowym udziale włókien i w dużej mierze zależy od parametrów strukturalnych włókien, ale również od właściwości samej matrycy. Na przykład dla matrycy cementowej, która wykazuje przewodnictwo jonowe, próg perkolacji dla włókien węglowych wynosi od 0,5 do kilku % w zależności od długości i średnicy włókien [32]. Zdecydowanie trudniej uzyskać próg perkolacji dla materiałów dielektrycznych, do których zaliczają się aerożele krzemionkowe. W tym przypadku próg perkolacji umożliwiający utworzenie sieci przez włókna osiągnięto dopiero dla 10-procentowego dodatku włókien. Na rysunku 5 przedstawiono obraz mikrostruktury kompozytu aerożelowego z 10% udziałem włókien węglowych. Na zdjęciu widoczne są połączenia włókien, niemniej jednak część włókien odseparowana od siebie strukturą aerożelu jest nieaktywna. Dopiero 15-procentowy udział włókien zapewnia dobre przewodnictwo elektryczne, w tym przypadku obserwowano ponad trzykrotny wzrost przewodnictwa elektrycznego w porównaniu z kompozytem z 10-procentowym udziałem włókien. Wyniosło ono 0,055 mS/cm. Zarówno sama matryca aerożelowa, jak i mniejsze ilości włókien 1 i 5% obj. nie przewodziły prądu elektrycznego. Zbliżone wartości przewodnictwa

uzyskano dla kompozytów aerożelowych z dodatkiem polimeru przewodzącego – polianiliny [33]. Najwyższe przewodnictwo 0,022 mS/cm uzyskano dla stężenia polianiliny 12 mg/mL, co odpowiadało udziałowi 16,5 % wag.

Lekkie kompozyty z aerożelu krzemionkowego wzmocnione krótkim włóknem lub nanowłóknem z uwagi na bardzo dużą powierzchnię właściwą oraz niską gęstość objętościową, co przekłada się na niski współczynnik przewodzenia ciepła, stanowią idealny materiał do izolacji zarówno niskotemperaturowych, jak i wysokotemperaturowych. Głównymi czynnikami wpływającymi na zmianę współczynnika przewodzenia aerożelu krzemionkowego jest rodzaj zastosowanego nośnika włóknistego, przede wszystkim gęstość włókna, powierzchnia właściwa i współczynnik przewodzenia samych włókien.

Wyniki współczynnika przewodzenia ciepła uzyskane w badaniach dla kompozytu aerożel krzemionkowy na bazie szkła wodnego wzmocnianego włóknami węglowymi w ilości 10 i 15 % obj. zestawiono w tabeli 2. Wartości współczynnika przewodzenia ciepła dla badanych kompozytów AG 10%CF i AG 15%CF zależały od ilości włókien i właściwości strukturalnych aerożelu i wynosiły odpowiednio 0,0325 i 0,332 W/m·K. Większy udział włókien uniemożliwił tworzenie jednorodnej struktury aerożelu, co skutkowało obniżeniem powierzchni właściwej kompozytu i niższymi wartościami współczynnika przewodzenia ciepła. Podobne tendencje obserwowali inni badacze, wraz ze wzrostem udziału zarówno włókien, jak i nanowłókien pogarszały się właściwości fizykochemiczne aerożeli i obniżały wartości współczynników przewodzenia ciepła, niezależnie od sposobu syntezy i prekursora krzemowego. Niemniej jednak uzyskane wartości współczynnika przewodzenia ciepła były zbliżone do wartości uzyskanych przez innych badaczy.

5.4.3. Właściwości ekranujące kompozytu aerożel krzemionkowy - włókna węglowe

W kolejnym etapie badań wytworzone w niniejszej pracy nanokompozyty aerożel krzemionkowy - włókna węglowe w ilości 10 i 15% wag. poddano badaniu zdolności pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego.

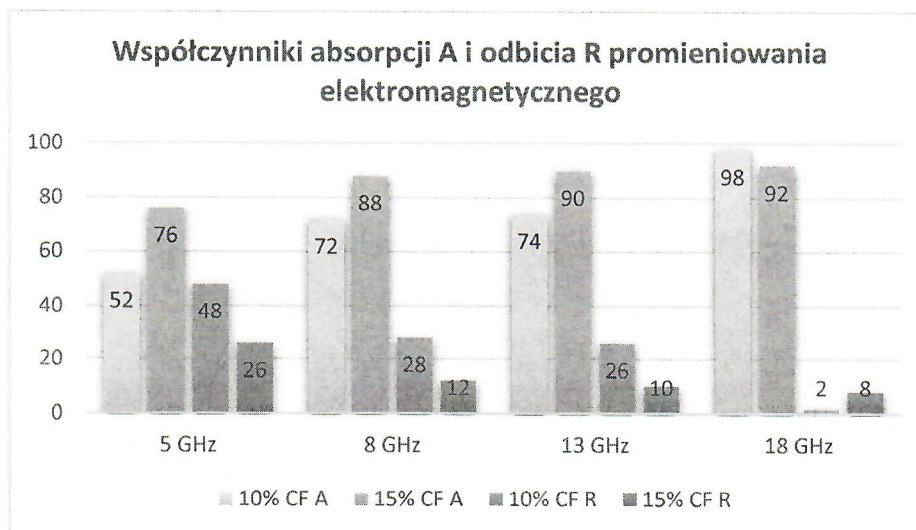
Intensywny wzrost informatyzacji wielu gałęzi przemysłu oraz ilości stosowanych urządzeń elektrycznych lub elektronicznych i ich miniaturyzacja w ostatnich latach przyczynia się do powstawania nowego zagrożenia ekologicznego dla środowiska, jakim jest promieniowanie elektromagnetyczne i interferencja fal o szerokim spektrum częstotliwości. Tendencja ta jest widoczna zarówno w zakresie częstotliwości radiowych (3 KHz – 300 MHz), jak i w zakresie częstotliwości mikrofalowych (300 MHz – 100 GHz). Promieniowanie elektromagnetyczne i

interferencja fal o różnej częstotliwości może wpływać negatywnie zarówno na inne urządzenia działające w pobliżu, jak i na ludzi i inne organizmy żywe znajdujące się w bezpośrednim kontakcie z polem elektromagnetycznym. Dlatego też w ostatnich latach zwraca się szczególną uwagę na poszukiwanie materiałów, które mogłyby służyć do ochrony przed negatywnym oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego.

Preferowanym sposobem tłumienia promieniowania elektromagnetycznego zapewniającym wysoką ochronę jest odbicie lub pochłanianie promieniowania. Efektywność tłumienia zależy w dużej mierze od właściwości samego materiału i od parametrów fali elektromagnetycznej [34]. Materiały wykorzystujące mechanizm odbicia charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektrycznym i posiadają nośniki ładunków (elektrony lub/i dziury), które mogą oddziaływać z falą elektromagnetyczną tłumiąc ją lub osłabiając. Najczęściej do materiałów tej grupy zalicza się metale, materiały węglowe oraz powłoki metaliczne lub/i węglowe na innych materiałach np. tworzywach sztucznych. Wadą metali jest wysoka gęstość i słaba odporność korozyjna, głównie dla stali czy niska odporność na uderzenia, jak w przypadku aluminium. Dlatego też poszukuje się innych lżejszych materiałów, jednym z takich rozwiązań są polimery. Z uwagi na fakt, że polimery są izolatorami muszą być pokryte warstwą przewodzącą np. metalu lub zawierać wypełniacze o właściwościach przewodzących np. cząstki metali, mikrosfery pokryte warstwą metaliczną czy węglową itp. Jest też niewielka grupa polimerów przewodzących, z których najczęściej do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego stosuje się polianilinę (PANI), politiofen (PTh), czy polipirol (PPy). W przeciwieństwie do metali, czy materiałów węglowych polimery przewodzące tłumią promieniowanie elektromagnetyczne zarówno według mechanizmu odbicia, jak i mechanizmu absorpcji [35, 36]. Drugim mechanizmem tłumienia promieniowania elektromagnetycznego jest absorpcja. Materiały działające w ten sposób posiadają w swojej strukturze dipole elektryczne lub magnetyczne, które mogą oddziaływać z falą elektromagnetyczną absorbując ją i osłabiając. Zalicza się tu różnego typu stopy metali w układzie Ni(79,5%)–Fe(14%)–Cu(5%)–Cr(1,5%), stopy magnezu, związki typu tytanian baru $BaTiO_3$ charakteryzujące się wysoką stałą dielektryczną lub tlenki metali np. tlenek żelaza(III) wykazujące moment dipolowy i właściwości magnetyczne [35]. Kolejnym mechanizmem tłumienia jest wielokrotne odbicie, które polega na kilkukrotnym odbiciu i osłabieniu promieniowania elektromagnetycznego od płaszczyzn i stref międzyfazowych zlokalizowanych w strukturze materiału. Materiały spełniające tego typu kryteria są to materiały porowate, charakteryzujące się rozwiniętymi

powierzchniami właściwymi. Są to lekkie materiały typu pianki (polimerowe, węglowe) i inne kompozyty porowate, zawierające w swoim składzie więcej niż jeden wypełniacz. W ostatnim czasie rolę wypełniaczy w tych materiałach coraz częściej pełnią nanowypełniacze np. cząstki nanosrebra lub innych metali, nanorurki i nanodruły metaliczne [37, 38], nanorurki węglowe [39], czy grafen i tlenek grafenu [40]. Nanowypełniacze o wysokim wskaźniku kształtu tworzą w strukturze materiału wyjątkową sieć o wysokim przewodnictwie elektrycznym, zdecydowanie łatwiej niż mikrowypełniacze, co przekłada się na bardzo dobre właściwości tłumiące tych materiałów [35, 41].

Do tej grupy materiałów zalicza się proponowane w niniejszej rozprawie rozwiązanie materiałowe aerożel krzemionkowy – włókna węglowe. Jak dotąd nie odnotowano takiego rozwiązania w materiałach osłaniających dla promieniowania elektromagnetycznego. Podczas badania otrzymano współczynniki transmisji i odbicia, natomiast współczynnik absorpcji obliczono przy założeniu, że suma $R+A+T=1$. Charakterystyki współczynnika odbicia i transmisji badano w trzech zakresach częstotliwości 5 – 8 GHz (pasmo J), 8-13 GHz (pasmo X) oraz 13 – 18 GHz (pasmo P). Na podstawie krzywych współczynnika odbicia i transmisji w funkcji częstotliwości dla każdego pasma odczytano maksymalny współczynnik tłumienia dla kompozytów AG 10%CF i AG 15% CF. Wartości te przedstawiono na rysunku 8.



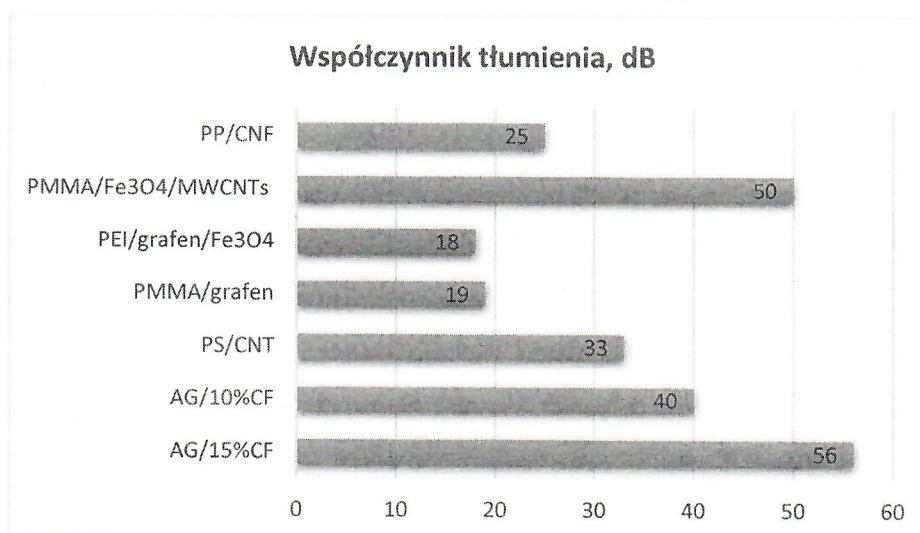
Rys. 8. Porównanie współczynników absorpcji i odbicia kompozytów AG/15%CF i AG/10%CF dla wybranych częstotliwości w zależności od ilości włókien

Najlepszy współczynnik tłumienia odnotowano dla aerożelu krzemionkowego z 15-procentowym udziałem włókien w paśmie 8-13 GHz i wyniósł on 56 dB dla częstotliwości 10 GHz. W całym paśmie wartości tego współczynnika wahały się w przedziale od 23, 34 dB do maksymalnej wartości 56 dB. W pozostałych pasmach, współczynniki tłumienia były niższe i

wynosiły od 20 do 35 dB. Podobne zależności odnotowano dla aerożelu krzemionkowego z 10-procentowym dodatkiem włókien węglowych, również w tym przypadku najwyższe współczynniki tłumienia uzyskano dla pasma X w zakresie częstotliwości między 8 a 13 GHz.

Niemniej jednak w całym zakresie badawczym uzyskano niższe wyniki tłumienia niż w przypadku kompozytu z większą ilością włókien węglowych. Najwyższy współczynnik tłumienia otrzymano dla częstotliwości 13 GHz i wyniósł on 40 dB. W pozostałych zakresach częstotliwości wartości współczynnika tłumienia były niższe i wahały się od 18 do 28 dB. Zarówno dla aerożelu z 10-procentowym, jak i z 15-procentowym dodatkiem włókien węglowych promieniowanie elektromagnetyczne nie przenikało przez próbkę, było właściwie całkowicie tłumione, współczynnik transmisji odnotowano na poziomie 0. Materiał głównie pochłaniał promieniowanie elektromagnetyczne, szczególnie w zakresie częstotliwości od 8 do 18 GHz, wartości współczynnika absorpcji wynosiły od 80 do 90%, podczas gdy współczynniki odbicia kształtowały odpowiednio na poziomie od kilku do kilkunastu procent. Włókna węglowe, jak i inne włókna charakteryzujące się wysokim przewodnictwem elektrycznym, zazwyczaj odbijają promieniowanie elektromagnetyczne, na co wskazują między innymi prace Yang'a [42, 43]. W przypadku badanych kompozytów dopiero dla 10-procentowego dodatku włókien osiągnięto próg perkolacji i kompozyt uzyskał właściwości przewodzące. Przewodnictwo elektryczne wynosiło dla aerożeli krzemionkowych z 10- i 15-procentowym dodatkiem włókien węglowych odpowiednio 0,015 i 0,055 mS/cm. Brak zdecydowanych różnic pomiędzy współczynnikami odbicia i absorpcji dla kompozytów AG/10%CF i AG/15%CF wskazuje, że głównym mechanizmem działania obu materiałów jest absorpcja promieniowania elektromagnetycznego, i to raczej matryca aerożelowa o wysokiej porowatości, odpowiada za tłumienie promieniowania elektromagnetycznego. Uzyskane materiały charakteryzują powierzchnie właściwe 474,6 i 467,0 m²/g - odpowiednio dla kompozytu z 10- i 15-procentowym dodatkiem włókien. Obecne w strukturze aerożelu włókna tworząc sieć przewodzącą dodatkowo wzmacniają ten efekt. Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego może wynikać w tym przypadku również z efektu wielokrotnego odbicia. Struktura aerożelu składa się z drobnych sferycznych cząsteczek krzemionki tworzących łańcuch wypełniony porami o średnicach od 10 do 12 nm wypełnionymi powietrzem. Fala elektromagnetyczna przechodząc przez nanometrycznej średnicy pory ulega wielokrotnemu odbiciu od ścianek krzemionki i osłabieniu. Dodatkowo zgodnie z obrazem mikrostruktury przedstawionym na rysunku 5 włókna w udziale 10 i 15% przeszkadzając

tworzeniu struktury aerożelu powodują powstawanie wolnych przestrzeni o wymiarach mikrometrycznych, w których dodatkowo fala elektromagnetyczna może być wielokrotnie odbijana, zarówno od powierzchni włókien, jak i szkieletu aerożelowego i ulegać osłabieniu. Podobną tendencję zaobserwował Ling w porowatych kompozytach na bazie polieteroimidu PEI i grafenu w ilości 10% wag. Podczas spieniania kompozytu otrzymano mikroporowatą strukturę o gęstości $0,3 \text{ g/cm}^3$, co przyczyniło się do znacznego wzrostu współczynnika tłumienia z 17 do $44 \text{ dB/(g/cm}^3)$ [44]. Podobne cechy uzyskano dla innych porowatych materiałów. Na rysunku 9 porównano wartości współczynników tłumienia dla wytworzonych kompozytów AG/10%CF i AG/15%CF z wartościami współczynników tłumienia dla wybranych porowatych kompozytów na bazie polimerów i materiałów węglowych.



Rys. 9. Porównanie współczynników tłumienia dla kompozytów AG/15%CF i AG/10%CF oraz innych wybranych lekkich kompozytów wzmocnianych materiałami węglowym

Dla wszystkich materiałów współczynniki tłumienia zostały zbadane dla częstotliwości 8 do 13 GHz, co odpowiada pasmu X. Specyficzna mezoporowata struktura aerożelu krzemionkowego o dużej powierzchni właściwej daje bardzo dobre współczynniki tłumienia promieniowania elektromagnetycznego, często lepsze niż wartości uzyskane dla spienionych polimerów z wypełniaczami przewodzącymi. Dobre wyniki uzyskano również dla spienionego polistyrenu z nanorurkami węglowymi [42] i spienionego polimetakrylanu metylu z wielościennymi nanorurkami węglowymi dodatkowo pokrytymi powierzchniowo tlenkiem żelaza Fe₃O₄ [45]. Oba kompozyty charakteryzowały się niskimi gęstościami i bardzo dobrym tłumieniem promieniowania elektromagnetycznego, głównie w oparciu o mechanizm absorpcji.

5.5. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie habilitacyjnej przedstawiono pozytywne aspekty nowych technologii, które w sposób istotny mogą wpłynąć na przyszłość budownictwa, szczególnie w zakresie materiałów izolacyjnych. Interdyscyplinarne podejście w ramach realizowanej tematyki badawczej pozwoliło na otrzymanie organiczno-nieorganicznego kompozytu o niskim współczynniku przewodzenia ciepła i nowych właściwościach – zdolności do przewodzenia prądu i ekranowania promieniowania elektromagnetycznego. Wytworzone rozwiązanie stanowi istotny wkład naukowy w rozwój zaawansowanych materiałów budowlanych.

Aerożel krzemionkowy z uwagi na bardzo dobre parametry strukturalne, wysokie powierzchnie właściwe, niską gęstość, oraz niski współczynnik przewodzenia ciepła jest potencjalnie najlepszym materiałem izolacyjnym, który zgodnie z prognozami w ciągu najbliższych lat znajdzie szersze zastosowanie w budownictwie. Niemniej jednak aerożel ma dwie istotne wady, które ograniczają jego użycie na szeroką skalę, jest to kruchość i wysokie koszty produkcji. Główny nurt badawczy zaprezentowany w rozprawie pt. Lekkie kompozyty aerożel krzemionkowy – włókna węglowe dotyczył wzmocnienia struktury aerożelu i obniżenia kosztów jego produkcji, co jest bardzo istotne z uwagi na zastosowanie tego materiału w przyszłości.

Do głównych osiągnięć badawczych zaprezentowanych w rozprawie należy zaliczyć:

- Opracowanie receptury lekkiego kompozytu aerożel krzemionkowy – włókna węglowe z wykorzystaniem znacznie tańszego prekursora – krzemianu sodu w oparciu o jedną z technik syntezy nanomateriałów, metodę zol-żel.
- Szeroka analiza fizykochemiczna wykazała, że możliwe jest otrzymanie kompozytów aerożel krzemionkowy – włókna węglowe w prostym jednostopniowym procesie z wykorzystaniem suszenia atmosferycznego. Najlepsze parametry strukturalne i izolacyjne uzyskano dla aerożelu krzemionkowego z 10-procentowym dodatkiem utlenianych powierzchniowo włókien węglowych. Otrzymany kompozyt charakteryzował się gęstością $0,199 \text{ g/cm}^3$, powierzchnią właściwą $474,3 \text{ m}^2/\text{g}$ i współczynnikiem przewodzenia ciepła na poziomie $0,0325 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Ponadto materiał wykazywał wysoką odporność na działanie temperatury uzyskując stabilną strukturę do 400°C . Było to efektem jednoczesnej modyfikacji struktury żelu krzemionkowego włóknami węglowymi i modyfikacją powierzchni w mieszaninie TMCS/n-heksan w

temperaturze 50°C. Hydrofilowe grupy funkcyjne zlokalizowane na powierzchni utlenionych włókien po wprowadzeniu do prekursora krzemowego stanowią dodatkowe centra aktywne, od których rozpoczyna się proces żelowania i tworzenia łańcuchów żelu krzemionkowego. W ten sposób otrzymujemy dwie przenikające się sieci, sieć krzemionkową i sieć utworzoną przez włókna węglowe, tworzące homogeniczną mezoporowatą strukturę.

- Zastosowanie większych udziałów objętościowych włókien – powyżej 10% obj. – umożliwiło skrócenie procesu modyfikacji żelu krzemionkowego w mieszaninie TMCS-n-heksan do 24 godzin i przyczyniło się do uzyskania stabilnej struktury nanokompozytu o obniżonym skurczu podczas wysychania i dobrych parametrach mechanicznych.
- Po raz pierwszy jako wzmocnienie aerożelu krzemionkowego zastosowano krótkie włókna węglowe z tańszego prekursora – paku węglowego. Zastosowane w niniejszej pracy włókna węglowe łączą zalety włókien nieorganicznych – charakteryzują się równie wysoką stabilnością temperaturową – oraz włókien polimerowych – posiadają korzystne parametry wytrzymałościowe przy stosunkowo niskich gęstościach właściwych. Ponadto włókna węglowe charakteryzują się biokompatybilnością i w wyniku modyfikacji powierzchni mogą osiągać trwałe połączenia ze szkieletem krzemionkowym, co przekłada się na lepsze parametry finalnego kompozytu oraz ograniczenie pylenia.
- Dodatkowo w wyniku wprowadzenia do struktury aerożelu krzemionkowego włókien węglowych obok wzmocnienia struktury uzyskano nowe cechy materiału jakimi są przewodnictwo elektryczne i zdolność do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego, co jest istotnym osiągnięciem pracy. Próg perkolacji uzyskano dla zawartości włókien 10% obj., dla tej ilości włókna utworzyły w materiale dielektrycznym przewodzącą sieć i przewodnictwo elektryczne wyniosło 0,015 mS/cm. Większy udział objętościowy włókien (15% obj.) powodował ponad trzykrotne zwiększenie przewodnictwa elektrycznego. Aerożel krzemionkowy z dodatkiem 10 i 15% obj. włókien węglowych wykazywał bardzo dobre parametry absorbujące i odbijające promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie częstotliwości mikrofalowych od 5 do 18 GHz. Tłumienie promieniowania elektromagnetycznego było głównie efektem pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego, które w

zakresie częstotliwości 8 – 18 GHz osiągało wartości bliskie 90%. Kompozyt aerożel krzemionkowy – włókna węglowe w ilości 15% obj. osiągnął najlepszą charakterystykę współczynników absorpcji i odbicia w badanym zakresie częstotliwości. Tłumienie na poziomie 56 dB w zakresie częstotliwości 8-13 GHz było jednym z lepszych wyników w porównaniu z wynikami prac prowadzonych na świecie z wykorzystaniem lekkich kompozytów porowatych o właściwościach ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne.

Zrealizowane badania wykazały, że właściwości izolacyjne i ekranujące otrzymanego kompozytu aerożel krzemionkowy – włókna węglowe w głównej mierze zależą od właściwości strukturalnych samego aerożelu krzemionkowego, szczególnie od jego porowatości. Włókna węglowe w zależności od udziału objętościowego mogą te cechy wzmacniać lub pogarszać. Poprzez odpowiednią modyfikację mikrostruktury aerożelu i zawartości włókien będzie można w przyszłości kształtować poszczególne właściwości materiału w zależności od potencjalnego zastosowania. Wyniki pracy świadczą o istotnym znaczeniu poznawczym, oryginalności tematyki i możliwości praktycznego zastosowania otrzymanych materiałów.

5.6. Bibliografia

- [1] Porro A. i in., *Application of nanotechnology in construction. Summary of a state-of-the-art report*, Materials and Structures, 2004, 37, s. 649–658.
- [2] Gao T. i in., Aerogel-incorporated concrete. An experimental study, Construction and Building Materials, 2014, 52, s. 130–136.
- [3] Aegerter M. A., Aerogels Handbook, Springer, New York, 2011.
- [4] Fricke J. i in., Aerogels – recent progress in production techniques and novel applications, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13, s. 299–303.
- [5] Carlson G. i in., Aerogel commercialization: Technology, markets and costs, Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186, s. 372–379.
- [6] Koebel M. i in., Aerogel-based thermal superinsulation: An overview, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 63, s. 315–339.
- [7] Pierre A. C. i in., Chemistry of aerogels and their applications, Chemical Reviews, 2002, 102, s. 4243–4265.
- [8] Patel R. P. i in., An overview of silica aerogels, International Journal of ChemTech Research, 2009, 1, s. 1052–1057.
- [9] Suh D. J., Catalytic applications of composite aerogels, Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350, s. 314–319.
- [10] Alnaief M. i in., Effect of surface functionalization of silica aerogel on their adsorptive and release properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356, s. 1644–1649.
- [11] Ulker Z. i in., An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems, Journal of Controlled Release, 2014, 177, s. 51–63.
- [12] Wang C.-T. i in., Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films, Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 107, s. 402–410.
- [13] Einarsrud M. A. i in. (b), Structural development of silica gels aged in TEOS, Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 231, s. 10–16.
- [14] Einarsrud M. A. (c), Light gels by conventional drying, Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225, s. 1–7.
- [15] Haereid S. i in., Mechanical strengthening of TMOS-based alcogels by aging in silane solutions, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994, 3, s. 199–204.
- [16] Pajonk G. M., Catalytic aerogels, Catalysis Today, 1997, 35, s. 319–337.
- [17] Parmenter K. E. i in., Mechanical properties of silica aerogels, Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 223, s. 179–189.
- [18] Zhang Z. i in., Hydrophobic silica aerogels strengthened with nonwoven fibers, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2006, 43, s. 1663–1670.
- [19] Katti A. i in., Chemical, physical, and mechanical characterization of isocyanate cross-linked amine-modified silica aerogels, Chemistry of Materials, 2006, 18, s. 285–296.
- [20] Jesionowski T. i in., Production and characterization of thermal insulation materials based on polyurethane and aerogels, Przemysł Chemiczny, 2015, 1, s. 85–92
- [21] Leventis N. i in., Nanoengineering strong silica aerogels, Nano Letters, 2002, 2, s. 957–960.
- [22] Maleki H. i in., Development of mechanically strong ambient pressure dried silica aerogels with optimized properties, The Journal of Physical Chemistry, 2015, 119, s. 7689–7703.
- [23] Ślosarczyk A. i in. (a), Synthesis and characterisation of silica aerogel/carbon microfibers nanocomposites dried in supercritical and ambient pressure conditions, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 76, s. 227–232.
- [24] Ślosarczyk A. i in. (b), Synthesis and characterization of carbon fiber/silica aerogel nanocomposites, Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 416, s. 1–3.
- [25] Bangi U. i in., Physico-chemical properties of ambiently dried sodium silicate based aerogels catalyzed with various acids, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009, 50, s. 87–97.
- [26] Rao A.V. i in., Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes, Applied Surface Science, 2003, 206, s. 262–270.

- [27] Al-Oweini i in., Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}'\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors, *Journal of Molecular Structure*, 2009, 919, s. 140–145.
- [28] Wu G.Y. i in., Preparation and surface modification mechanism of silica aerogels via ambient pressure drying, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129, s. 179–182.
- [29] Yang X. i in., Experimental investigation on mechanical properties of fiber-reinforced silica aerogel composite, *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528, s. 4830–4836.
- [30] Li L. i in., Flexible nanofiber–reinforced aerogel (xerogel) synthesis, manufacture, and characterization, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1, s. 2491–2501.
- [31] Sedova A., i in., Reinforcing silica aerogels with tungsten disulfide nanotubes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 106, s. 9–15.
- [32] Chung D.D.L, Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material, *Composites Part B: Engineering*, 2000, 31, s. 511–26.
- [33] Boday D. J., i in., Polyaniline nanofiber-silica composite aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358, s. 1575–1580.
- [34] Jagatheesan K. i in., Electromagnetic shielding behavior of conductive filler composites and conductive fabrics – a review, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2014, 39, s. 329–342.
- [35] Sankaran S. i in., Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review, *Composites Part A*, 2018, 114, s. 49–71.
- [36] Geetha S. i in., EMI shielding: Methods and materials – a review, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, s. 2073–2086.
- [37] Abdalla I. i in., Nanofibrous membrane constructed magnetic materials for high-efficiency electromagnetic wave absorption, *Composites Part B*, 2018, 155, s. 397–404.
- [38] Lan M. i in., Electromagnetic shielding effectiveness and mechanical property of polymer-matrix composites containing metallized conductive porous flake-shaped diatomite, *Composites: Part B*, 2014, 67, s. 132–137.
- [39] Yim Y. i in., Electromagnetic interference shielding effectiveness of nickel-plated MWCNTs/high-density polyethylene composites, *Composites Part B*, 2016, 98, s. 120–125.
- [40] Al-Ghamdi A. i in., Electromagnetic shielding properties of graphene/acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for portable and flexible electronic devices, *Composites Part B*, 2016, 88, s. 212–219.
- [41] Singh A. i in., A review of porous lightweight composite materials for electromagnetic interference shielding, *Composites Part B*, 2018, 148, s. 188–197.
- [42] Yang Y. i in., Novel carbon nanotube-polystyrene foam composites for electromagnetic interference shielding, *Nano Letters*, 2005, 5, s. 2131–3134.
- [43] Yang Y. i in., Conducting carbon nanofiber-polymer foam structures, *Advanced Materials*, 2005, 17, s. 1999–2003.
- [44] Ling J. i in., Facile preparation of lightweight microcellular polyetherimide/graphene composite foams for electromagnetic interference shielding, *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5, s. 2677–2684.
- [45] Zhang X., i in., Plasma activation of carbon fibres for polyarylacetylene composites, *Surface and Coatings Technology*, 2017, 201, s. 4965–4968.

6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze, wychodzące poza zakres rozprawy habilitacyjnej, obejmowały zagadnienia związane z technologią betonu w następujących obszarach tematycznych: fibrokompozyty, dodatki do zapraw i betonów z uwzględnieniem nanomateriałów i materiałów odpadowych oraz odporność materiału na cykliczne zamarzanie – rozmarzanie. Szczegółowe zestawienie prac obejmujących ten rodzaj osiągnięcia (publikacje i materiały konferencyjne) zamieszczono w Załączniku 3 – Dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny.

Spośród wymienionych osiągnięć naukowo-badawczych na szczególną uwagę zasługują:

- Prace dotyczące kompozytów cementowych wzmocnianych krótkim włóknem w formie rozproszonej. W ramach tego obszaru tematycznego prowadzono badania między innymi nad wpływem ilości i rodzaju włókien syntetycznych [pkt. II E6, E8, E11, E15], stalowych [pkt. II E15] i węglowych [pkt. II A1, A8, pkt. II E1] oraz innych strukturach węglowych [pkt. II A2, A4, A6] na właściwości fizykomechaniczne zapraw i betonów cementowych. Skupiono się głównie na nano-, mikro- i makrowłóknach syntetycznych, pod kątem możliwości zastosowania ich w miejsce tradycyjnego zbrojenia stalowego. Włókna dodawano w dużych udziałach objętościowych umożliwiającą poprawę odporności na pękanie otrzymanych kompozytów. Szczególną uwagę zwrócono na poprawę oddziaływania pomiędzy włóknem a spoiwem cementowym, modyfikując z jednej strony strefę przejściową dodatkami mineralnymi (popioły lotne, żużel wielkopiecowy) [pkt. IIE8], a z drugiej powierzchnię włókien lub ekspandowanego grafitu za pomocą obróbki utleniającej [pkt. II A1, A8, A2, A4, A6]. Przeprowadzona analiza badań wykazała, że większe udziały objętościowe włókien syntetycznych pogarszały parametry reologiczne kompozytów cementowych, niemniej jednak odpowiednie zaprojektowanie i wykonanie mieszanek skutkowało poprawą właściwości mechanicznych kompozytów. Dodatkowo, w przypadku nanowłókien węglowych poza poprawą przyczepności włókien do matrycy cementowej uzyskano poprawę przewodnictwa elektrycznego kompozytu [pkt. II A8]. W ramach tej części badań nawiązano współpracę z dr hab. Waldemarem Pichórem z Katedry Technologii Materiałów Budowlanych Akademii Górniczo-Hutniczej, w Krakowie.

- Prace poświęcone nano- i mikrododatkom metalicznym i ich roli w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych i magnetycznych matrycy cementowej **[pkt. II Materiały konferencyjne 8]**. W pracach wykazano, że dodatki metaliczne typu nanotlenek niklu i mikrotlenki żelaza (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) już w niewielkich udziałach wagowych, poniżej 5% wag., wpływają w sposób istotny na wczesne wytrzymałości na ściskanie wytworzonych kompozytów. Ponadto mikrotlenki żelaza poprawiają przewodnictwo elektryczne i właściwości magnetyczne matrycy cementowej, wzmacniając działanie faz ferrytowych. W ramach tej części badań nawiązano współpracę z prof. B. Andrzejewskim z Instytutu Fizyki Molekularnej, Polskiej Akademii Nauk. Rozpoczęte w ramach współpracy badania wskazują, że dzięki zastosowaniu charakterystyki magnetometrycznej możliwe jest badanie postępu hydratacji zarówno samego spoiwa cementowego – z uwagi na obecność faz ferrytowych – jak i spoiwa cementowego wzbogaconego w nano- i mikrododatki metaliczne **[pkt. III Konferencje B11]**.
- Trzeci obszar badawczy dotyczył tematyki związanej z mrozoodpornością betonu wbudowanych w obiekty mostowe i drogowe zlokalizowane w obrębie Poznania, Inowrocławia oraz drogi szybkiego ruchu S5 na odcinku między Poznaniem a Wrocławiem **[pkt. II E14, Materiały konferencyjne 3, 5]**. Badania wykazały, że brak mrozoodporności betonu na wymienionych obiektach drogowo-mostowych był głównie konsekwencją nadwytrzymałości betonu, spowodowanej zbyt dużą ilością cementu oraz mikrozarysowaniami struktury zaczynu cementowego. Badania zostały opracowane w postaci kilku opracowań naukowo-technicznych oraz przedstawione na konferencjach o zasięgu międzynarodowym.

7. Plan dalszych badań

Dalsze prace badawcze ukierunkowane zostaną na opracowanie i syntezę aerożelu krzemionkowego wzmocnianego włóknem węglowym z warstwą metaliczną oraz poprawę właściwości strukturalnych samego aerożelu krzemionkowego. Przeprowadzone badania wykazały, że właściwości izolacyjne i ekranujące otrzymanego kompozytu aerożel krzemionkowy – włókna węglowe w głównej mierze zależą od właściwości strukturalnych samego aerożelu krzemionkowego, szczególnie od jego porowatości. Włókna węglowe w

zależności od udziału objętościowego mogą te cechy wzmacniać lub pogarszać. Dzięki odpowiedniej modyfikacji mikrostruktury aerożelu i zawartości włókien będzie można w przyszłości kształtować poszczególne właściwości materiału zgodnie z potencjalnym zastosowaniem. Uzyskanie większych powierzchni właściwych aerożelu, np. przez modyfikację procesu żelowania z użyciem koprekursorów reakcji zol-żel czy DMF, będzie skutkowało zarówno lepszymi parametrami izolacyjnymi, jak i ekranującymi promieniowanie elektromagnetyczne. Z kolei modyfikacja włókien węglowych np. warstwami nanometalicznymi Ni lub Fe_3O_4 może wzmocnić działanie osłaniające wytworzonego kompozytu, szczególnie w zakresie niższych częstotliwości. Badania te rozpoczęto w ramach projektu NCN Miniatura 2 zatytułowanym „Synteza i charakterystyka nanokompozytów aerożel krzemionkowy/włókna węglowe z nanowarstwą metaliczną jako materiałów o potencjalnych zdolnościach do pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego”, zarejestrowanym pod numerem 2018/02/X/ST8/00241, przyznany w 2018 roku. Celowe wydaje się również łączenie włókien węglowych z innymi materiałami węglowymi lub metalicznymi, szczególnie w wymiarze nano, jak nanorurki czy nanodruły [pkt. II A7]. Hybrydowe wzmocnienie struktury aerożelu może przyczynić się do polepszenia właściwości mechanicznych i uzyskania homogenicznego materiału o lepszych parametrach izolacyjnych i ekranujących.

Dodatkowo planowane są prace nad projektowaniem lekkich kompozytów cementowych z dodatkiem aerożelu krzemionkowego w postaci granulatu. Badania wykazują, że szersze zastosowanie materiałów izolacyjnych na bazie aerożelu krzemionkowego w budownictwie warunkowane będzie uzyskaniem dobrych parametrów mechanicznych kompozytu przy jak najniższej cenie finalnego produktu. To natomiast zależy będzie od wytrzymałej i lekkiej matrycy, właściwości samego aerożelu, m.in. jego prekursora i oddziaływań międzyfazowych w kompozycie. W ramach badań planowane jest wprowadzenie do matrycy cementowej aerożelu krzemionkowego w postaci granulatu w miejsce lekkiego kruszywa lub jako częściowe jego zastąpienie. Jest to temat zgłoszony w konkursie bilateralnym w ramach nawiązanej współpracy pomiędzy TUBITAK MRC Materials Institute w Turcji a Politechniką Poznańską pod akronimem Aerogel Cement Composites. Projekt jest obecnie w trakcie oceny merytorycznej.