Zdzisław Trzaska, Maria Trzaska

Nanokompozyty z grafenem: wytwarzanie, właściwości i znaczenie w budownictwie

Mazowsze Studia Regionalne 19, 223-245

2016

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych oraz w kolekcji mazowieckich czasopism regionalnych mazowsze.hist.pl.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

MUZEUM HISTORII POLSKI

DOI: 10.21858/msr.19.15

Nanokompozyty z grafenem: wytwarzanie, właściwości i znaczenie w budownictwie

Zdzisław Trzaska, Maria Trzaska

Streszczenie

Znaczący postęp w rozwoju nowych technologii, w tym inżynierii materiałowej, jaki się dokonał w ubiegłym dwudziestoleciu stawia obecnie projektowanie nowych konstrukcji i urządzeń w świetle wymagań dotąd niemożliwych do spełnienia. Konstrukcje i urządzenia wykonane z użyciem nanotechnologii całkowicie spełniają wysokie wymagania wytrzymałościowe i kreują postęp techniczny.

Nanokompozyty są materiałami wyjątkowo korzystnymi pod wieloma względami i efektywnie stosowanymi w praktycznej realizacji złożonych konstrukcji oraz w inżynierii powierzchni. Spełnienie wciąż rosnących wymagań, w stosunku do bardzo obciążonych konstrukcji, szczególnie w budownictwie, przemyśle samochodowym i lotniczym, coraz intensywniej wymuszają stosowanie materiałów jednocześnie lekkich, wytrzymałych, niezawodnych i odpornych na działanie środowiska naturalnego. Naprzeciw takim wymaganiom wychodzą nanokompozyty o różnych osnowach i z grafenem jako fazą rozproszoną.

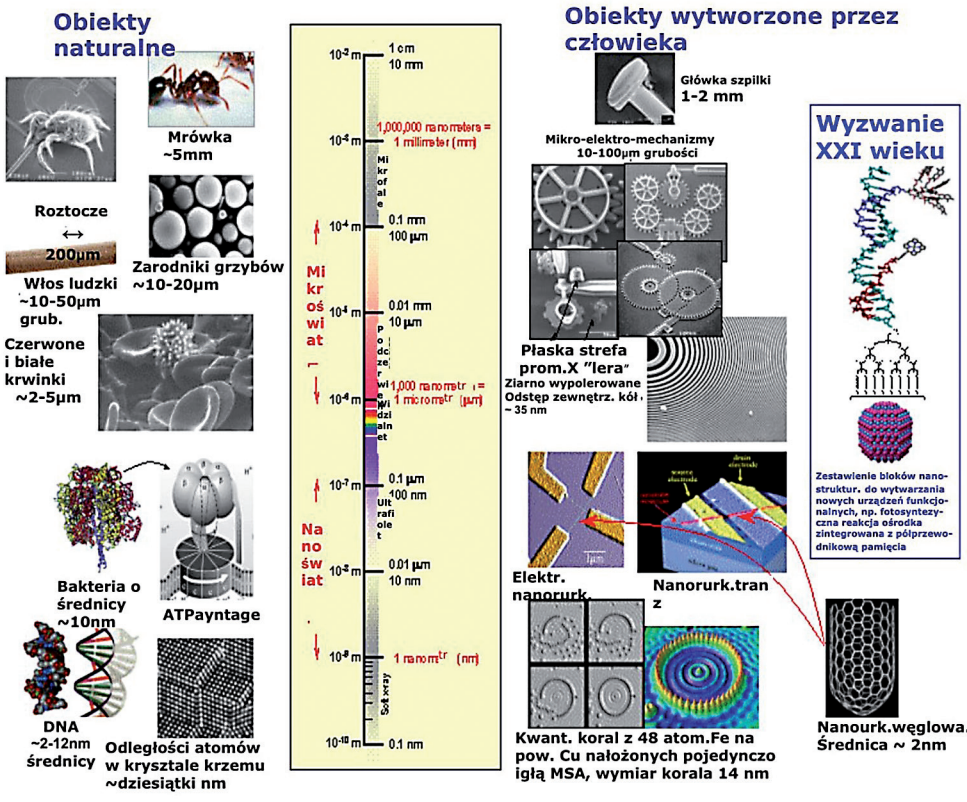
Właściwości wybranych nanokompozytów z grafenem, metody ich wytwarzania i potencjalne obszary zastosowania stanowią przedmiot rozważań przedstawionych w referacie. Szczególna uwaga jest poświęcona nakompozytom metal/grafen, polimery/grafen, beton/grafen i nanokrystalicznej celulozie.

Wstęp

Intensywny rozwój nowych technologii, a w tym przede wszystkim inżynierii materiałowej, jaki występuje już od ponad dwudziestu lat, umożliwia obecnie zarówno projektowanie, jak i realizacje nowych konstrukcji na potrzeby budownictwa, które mogą wychodzić naprzeciw wymaganiom dotąd niemożliwym do spełnienia. Współcześnie, w obszarze przedsięwzięć budowlanych, mogą być wykorzystywane już nie tylko tradycyjne materiały konstrukcyjne, jakimi są stal, aluminium, miedź, nikiel, cynk, ceramika czy też beton, lecz otrzymuje się do dyspozycji nowe materiały, których możliwości konstrukcyjne i eksploatacyjne są wciąż modernizowane. Konstrukcje wykonane z użyciem tych nowoczesnych technologii całkowicie spełniają najsurowsze wymagania wytrzymałościowe, eksploatacyjne i estetyczne. Spełnienie takich kryteriów, szczególnie w budownictwie, przemyśle samochodowym i lotniczym, umożliwiają materiały wytworzone w procesach nanotechnologicznych (rys. 1.). Dalszy rozwój technologii materiałów konstrukcyjnych uzależniony jest w dużym stopniu od postępu we wdrażaniu do praktyki osiągnięć nanotechnologii, a zwłaszcza nanomodyfikacji [Poneta, 2012].

Nanotechnologia w szerokim znaczeniu obejmuje obszary nauki i technologii, odnoszące się do oddziaływań oraz zjawisk występujących w strukturach utworzonych z elementów o wymiarze poniżej 100 nm. W zagadnieniach budowlanych przyjmuje się również granicę wymiaru poniżej 200 nm. Materiałami z wyjątkowo korzystnymi właściwościami pod wie-

Rys.1. Porównanie obiektów naturalnych z wytworzonymi przez człowieka

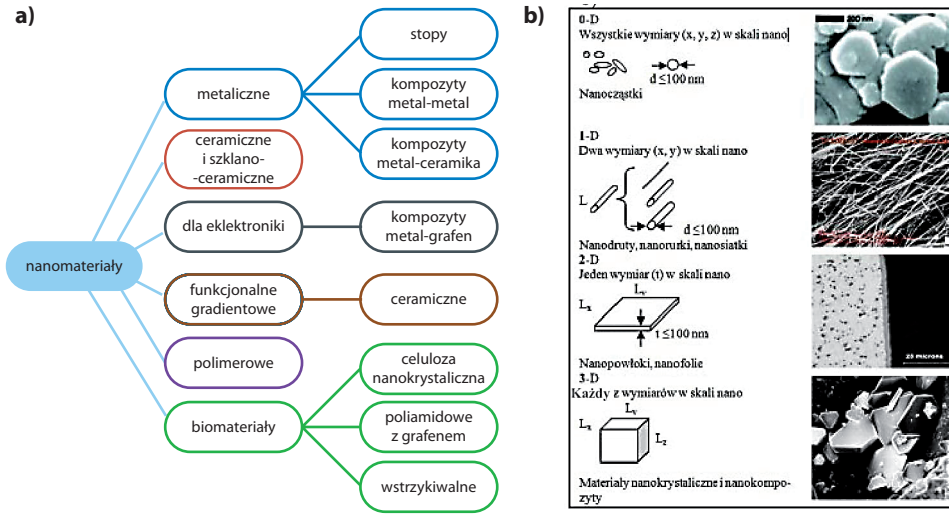


loma względami i stosowanymi w praktycznej realizacji złożonych konstrukcji oraz w inżynierii powierzchni są nanokompozyty (rys. 2a). W ich strukturze występują nanometryczne cząstki/ziarna, włókna i siatki (rys. 2b). Terminem „nanokompozyt" określany jest materiał wytworzony z, co najmniej, dwóch faz i ujawniający niejednorodną strukturę [Sambor]. W skład nanokompozytu mogą wchodzić dowolne materiały (metale, ceramika, szkło, celuloza itd.). Dzięki odpowiednim kombinacjom składników można uzyskać doskonałe parametry mechaniczne i wytrzymałościowe, a także mały ciężar właściwy nanokompozytu.

Wypadkowe właściwości nanokompozytu są zależne od właściwości faz składowych, ich zawartości w ogólnej objętości nanokompozytu, sposobu rozmieszczenia fazy rozproszonej w osnowie, a także cech geometrycznych i fizycznych fazy rozproszonej [Trzaska, Trzaska, 2010].

Zastosowanie tradycyjnych i innowacyjnych nanotechnologii otrzymywania warstw wierzchnich i powłok w celu wytworzenia materiału nanokompozytowego o właściwościach nieosiągalnych oddzielnie zarówno dla materiału podłoża, jak i materiału warstwy

Rys. 2. Nanomateriały: a) podział, b) zakres wymiarów



powierzchniowej, to obecnie zasadniczy cel inżynierii powierzchni i doskonalenia materiałów konstrukcyjnych [Własak, Jurczuk, 2012].

Nanotechnologia umożliwia wytwarzanie i stosowanie narzędzi oraz materiałów, które wykazują unikalne właściwości, ze względu na ich niewielkie rozmiary (rys. 3.). W nanoskali właściwości materiałów ujawniają się inaczej niż w makroskali, a ocenia się, że ich zachowanie wynika z zasad i reguł obowiązujących w skali atomowej i molekularnej. Od doskonalenia materiałów zależy postęp w zakresie właściwości użytkowych wykonanych z nich konstrukcji, urządzeń, maszyn i przedmiotów codziennego użytku.

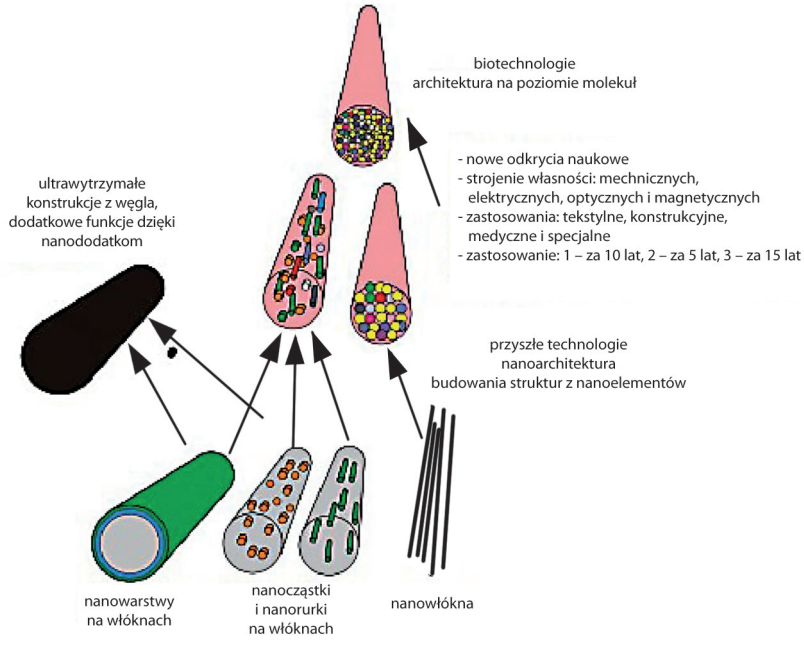
Parafrazując słynne powiedzenie Winstona Churchilla z okresu II Wojny Światowej, możemy stwierdzić: *„Nigdzie tak mało nie znaczy tak wiele, jak warstwa wierzchnia dla jakości wielu wyrobów i struktur konstrukcyjnych"*.

Osiągnięcie takiego celu jest możliwe przy spełnieniu następujących warunków typu technologicznego:

- budowa innowacyjnych urządzeń technologicznych,
- rozwój metod modelowania komputerowego,
- rozwój metod pomiaru w czasie rzeczywistym przemian,
- odpowiednie reakcje zachodzące w trakcie syntezy i przetwarzania materiałów,
- wykorzystanie technik opartych o technologie informatyczne, w tym „wydajnego eksperymentowania i równoległego charakteryzowania".

Szczególnie godne uwagi są mikro-nanotechnologie, polegające na łączeniu elementów mikro- i nanostruktury w struktury hierarchiczne wyższego rzędu. Technologie te, wywodzące się z mikro-nanoelektroniki, odgrywają dużą rolę w opracowywaniu metod kształ-

Rys. 3. Nano- i nano-mikroarchitektura struktur: warstwowych, powierzchniowych, objętościowych i włóknistych



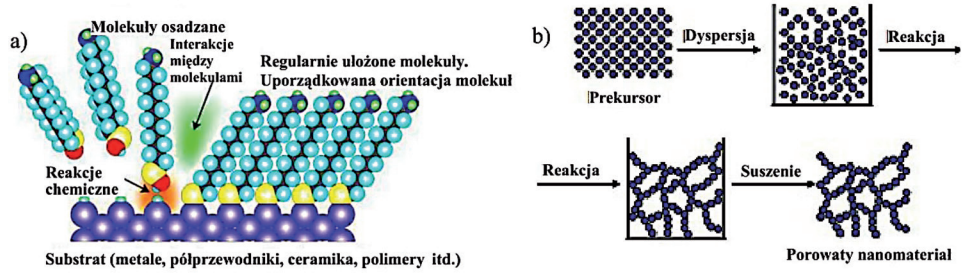
towania materiałów, gdyż pozwalają przy tym wykorzystać nowe efekty pojawiające się w nanoskali, a jednocześnie uniknąć trudności występujących przy tworzeniu nanostruktur [Geim, Novoselov, 2007].

Kształtowanie właściwości nanomateriałów

Podstawowe procesy wytwarzania nanomateriałów, to:

- **Osadzanie z góry na dół** – start z dużą ilością materiału i przenoszenie go do dołu w nanoskali (rys. 4a). Taki proces może być realizowany metodami chemicznymi (np. polimeryzacja) lub metodami kontrolowanego osadzania i wzrostu, np. osadzania z fazy gazowej, osadzania elektrochemicznego lub koloidalnego.
- **Oddolne wytwarzanie nanostruktury** – start z pojedynczymi atomami i osadzanie ich warstwami aż do osiągnięcia nanostrukturalnego elementu (rys. 4b). Realizowane jest to na drodze samoistnego łączenia się pojedynczych atomów w większe zespoły, tzw. klastery, i ich dalszą agregację do nanocząstek. Nanomateriał otrzymywany jest na drodze syntezy chemicznej, jak również dzięki wykorzystaniu odpowiednich procesów fizycznych. Można tu wymienić współstrącanie nanoproduktów w roztworach, nanoszenie reagentów techniką Langmuira-Blodgetta, rozkład prekursorów organicznych, synteza w warunkach hydrotermalnych itp.

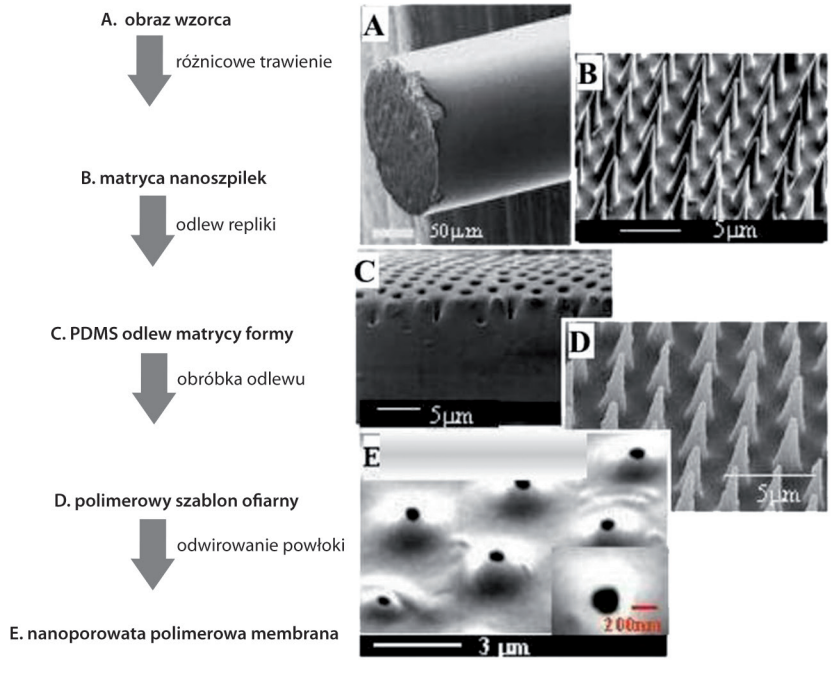
Rys. 4. Osadzanie nanokompozytu metodą: a) z góry na dół, b) oddolnego samoistnego łączenia się atomów



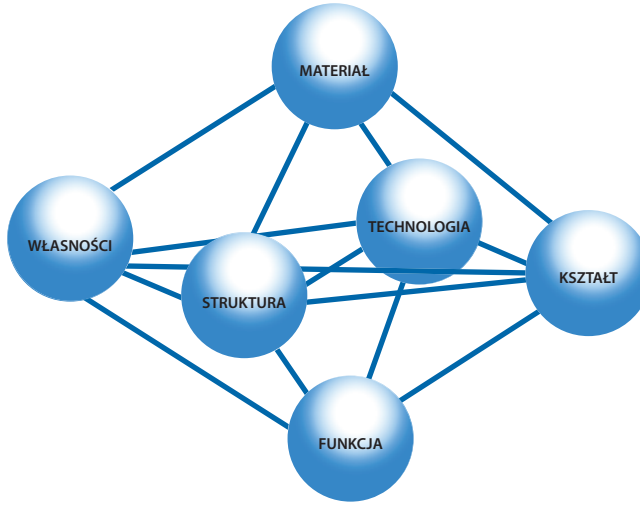
Etapy oddolnego procesu wytwarzania nanostrukturalnej membrany są przedstawione na rys. 5.

Podkreślić należy, że współczesne trendy w ewolucji technologii zaawansowanych materiałów metalicznych, ceramicznych, kompozytowych w coraz większym stopniu zmierzają do tworzenia nanomateriałów (rys. 6.). W rezultacie tworzone są nanostruktury i mikro-

Rys. 5. Ilustracja etapów procesu wytwarzania nanoporowatej membrany



Rys. 6. Schemat wzajemnych relacji występujących w procesie kształtowania materiału



-nanostruktury, powstałe przez kształtowanie formy w nanoskali. Niemałą rolę odgrywa tu naśladowanie przyrody, które umożliwia budowanie struktur przez składanie odpowiednich elementów, a w końcu – tworzenie struktur hierarchicznych z gradientem właściwości i funkcji użytkowych. Do istotnych priorytetów w tym zakresie należą:

- uzyskanie powtarzalności właściwości,
- zwiększenie skali produkcji,
- opanowanie technik badania i zmieniania struktury oraz składu chemicznego nanostruktur powierzchniowych,
- opanowanie technik precyzyjnego budowania nanostruktur, czyli nanoarchitektury.

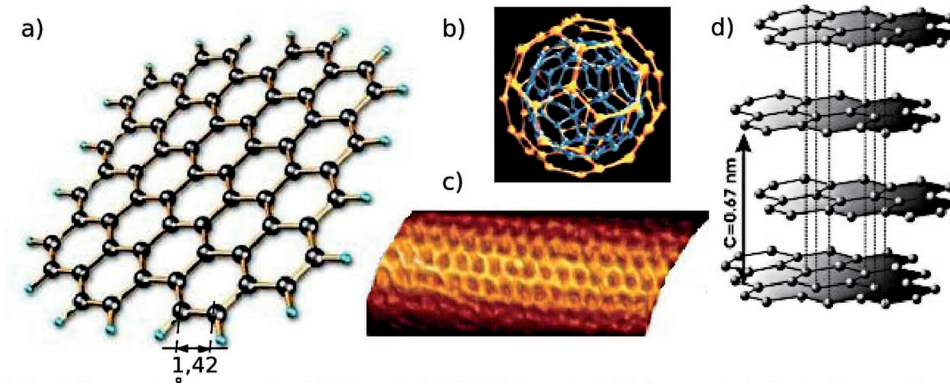
Istotną nowością, która wynika z nanotechnologii, jest nanoarchitektura. Obejmuje ona wszelkie struktury zbudowane z nanoobiektów, czyli szerszą klasę obiektów niż kompozyty i nanomateriały.

Schemat wzajemnych zależności między doborem materiału, kształtem i cechami geometrycznymi wyrobu, jego procesem technologicznym, strukturą i właściwościami materiału oraz funkcjami użytkowymi wyrobu jest przedstawiony na rys. 6.

Intensywny rozwój inżynierii materiałowej w ostatnim dwudziestoleciu zaowocował takimi doniosłymi osiągnięciami, jakimi są nie tylko materiały nanokrystaliczne, kompozyty nanostrukturalne, ale też nowe odmiany alotropowe węgla w postaci fullerenów, nanorurek węglowych oraz grafenu [Mazurkiewicz, 2007], które stanowią znaczącą modyfikację często stosowanego dotąd grafitu (rys. 7.).

Najnowsze testy wykazały, że grafen jest najbardziej mechanicznie wytrzymałym materiałem znanym ludzkości. Wykorzystując grafen, można wytworzyć lżejsze i bardziej

Rys. 7. Krystaliczne struktury węgla: a) 2D (grafen) b) 0D (fulleren), c) 1D (nanorurka), d) struktura grafitu



wytrzymałe materiały, stosowane w kosmonautyce, przemyśle lotniczym, samochodowym i budowlanym. W porównaniu do nanorurek węglowych – główną zaletą grafenu są jego prostsze i łatwiejsze w realizacji procesy wytwarzania. Do obecnego boomu badań w wielu dziedzinach potencjalnych zastosowań grafenu doprowadziło jego praktyczne wyizolowanie na różne sposoby. Z tego względu jest całkiem prawdopodobne, że świat przekroczył już próg nowej ery w inżynierii materiałowej, w której grafen będzie podstawą wielu działań.

Poszerzenie obszarów aplikacji grafenu limitowane jest postępem w produkcji grafenu o właściwościach odpowiednich dla konkretnego zastosowania, a sytuacja ta będzie się utrzymywać nawet w następnej dekadzie lub, co najmniej, do każdego z wielu potencjalnych zastosowań grafenu, wynikających z jego właściwości. Obecnie znanych jest kilkanaście metod, które są stosowane i rozwijane, aby przygotować grafen o różnych wymiarach, kształtach i jakości [Kowalczyk, Balczunas, 2014; Liu, 2015; Mazurkiewicz, 2007; Nurzyński, 2012].

Grafen jest bardzo obojętny chemicznie i może również działać jako bariera przed korozją w wodzie i przy dyfuzji tlenu. Biorąc pod uwagę to, że można go bezpośrednio wytwarzać na powierzchni niemal każdego metalu w odpowiednich warunkach, to – tworząc ochronną warstwę – może on być stosowany w przypadku powierzchni o złożonych kształtach [Zobel, Karwowski, 2012].

Z fizycznego punktu widzenia grafen jest traktowany jako doskonała dwuwymiarowa sieć, utworzona z atomów węgla. Jednak teraz następuje przesunięcie paradygmatu tak, że czysta nauka otwiera nowe drogi technologiczne: nawet płatki grafenu mniej doskonałe od jednowarstwowego grafenu mogą być stosowane w pewnych technologiach. W rzeczywistości jest tak, że różne zastosowania nie wymagają różnych gatunków grafenu, lecz akceptowane jest przybliżenie, które powszechnie dopuszcza praktyczna realizacja tego materiału.

Wytwarzanie i właściwości grafenu

Grafen jest alotropową formą węgla, która może występować w postaci pojedynczej warstwy. Forma ta, znana teoretycznie od dziesięcioleci, została pierwszy raz uzyskana fizycznie w 2004 roku, za co, w roku 2010, została przyznana nagroda Nobla [Geim, Novoselov, 2007].

Ma on postać płaskiej pojedynczej warstwy atomów węgla, ciasno upakowanych w dwuwymiarowej (2D) strukturze, podobnej do plastra miodu (rys. 7a). Długość wiązania węgiel-węgiel w grafenie wynosi d ≈ 0,142 nm. Plastry grafenu układają się w stosy, w odstępach ok. 0,335 nm, tworząc grafit. Oznacza to, że stos 3 milionów plastrów grafenu miałby tylko jeden milimetr grubości.

Grafen charakteryzuje się niespotykanymi parametrami fizycznymi: moduł Younga ok. 1 tPa, przewodność cieplna 5000 W/mK. Materiał ten jest również znakomitym przewodnikiem prądu: ruchliwość elektronów $\mu \approx 200000$ cm^2/Vs w temperaturze pokojowej – przy założeniu rozpraszania jedynie na fononach (dla porównania: krzem – 1500 cm^2/Vs, arsenek galu – 8500 cm^2/Vs), rezystywność rzędu $10^{-6}\Omega\bullet$cm, prędkość elektronów w grafenie wynosi 10^6m/s, co pozwala na zaobserwowanie efektów relatywistycznych [Geim, Novoselov 2007; Kowalczyk, Balczunas 2014].

Metody wytwarzania grafenu mogą być podzielone, w sposób uproszczony, na dwie grupy, a mianowicie:

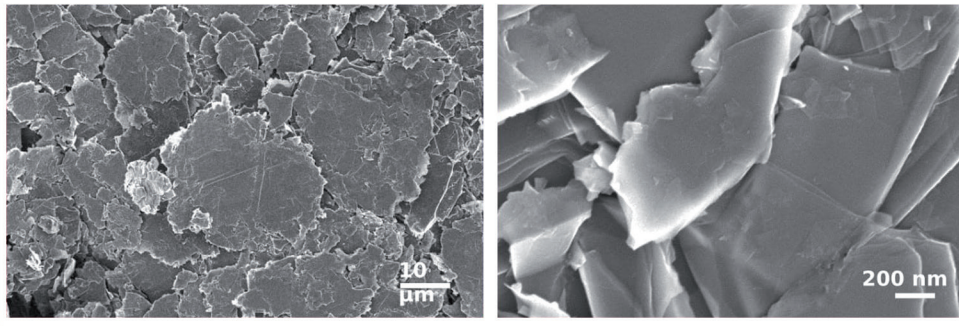
1. metody polegające na syntezie w wyniku m.in.:
   - osadzania warstw węglowych z fazy gazowej (CVD),
   - epitaksji warstw węglowych na podłożu krystalicznym;
2. metody wykorzystujące następujące techniki:
   - redukcja tlenku grafitu (utlenionego grafitu),
   - eksfoliacja grafitu.

Jako materiał wyjściowy do wytwarzania grafenu stosuje się najczęściej nie tylko łatwo dostępny grafit oraz wysoce zorientowany grafit pirolityczny, ale też węglowodory nasycone i nienasycone o stosunkowo małej masie cząsteczkowej oraz jedno – lub kilkupierścieniowe węglowodory aromatyczne, zawierające heteroatomy, a także związki tlenowe lub związki nieorganiczne.

Metodami epitaksjalnymi grafen otrzymywany jest w wyniku wzrostu warstw na różnorodnych podłożach, tj.: SiC (w heksagonalnej odmianie politropowej, określanej jako 6H-SiC), Ni, Ir i z zastosowaniem różnych faz gazowych (CH4, C2H6). Proces najczęściej prowadzony jest w atmosferze argonu, co zapobiega zdefektowaniu się struktury SiC i rozpadowi podłoża, a w konsekwencji – sublimacji Si.

Grafen wytwarzany metodami epitaksjalnymi przyjmuje postać płatków o rozmiarach centymetrowych i charakteryzuje się doskonałymi właściwościami elektrycznymi. W przypadku metod wykorzystujących eksfoliacje materiałem wyjściowym jest tlenek grafitu, powstający w wyniku utleniania grafitu. Następnie stosowany jest proces rozwarstwienia i redukcji oraz desorpcji tlenku grafitu, a w wyniku – powstaje zredukowany tlenek grafenu. Najlepiej rozpoznaną metodą redukcji tlenku grafenu jest działanie na sub-

Rys. 8. Płatki grafenu produkcji Grafen Chemical Industries Co.



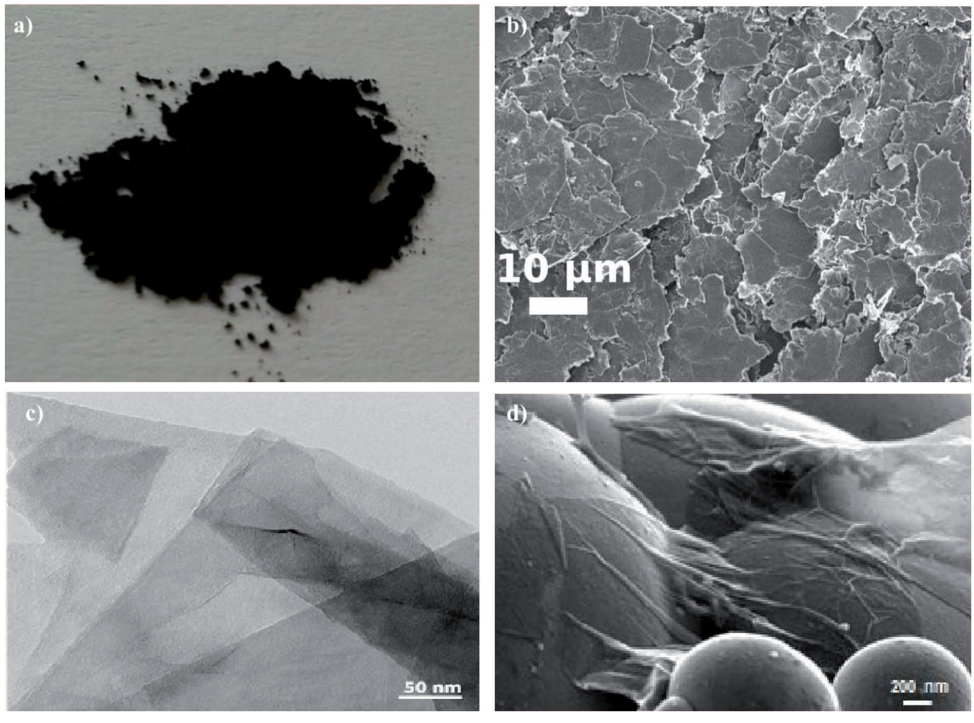
strat roztworem hydrazyny w 100°C przez 24h lub stosowanie takich związków, jakimi są: kwas askorbinowy, kwas jodowodorowy, borowodorek sodu i inne złożone związki. Każdy z tych sposobów wytwarzania grafenu charakteryzuje się określonymi zaletami, ale też i wadami. Stąd też dobór metody do wytwarzania grafenu jest często determinowany jego zastosowaniem. Wynika to z tego, że właściwości, struktura i jakość grafenu użytego np. do produkcji kompozytów, sensorów itp. niekoniecznie muszą być identyczne, co w przypadku grafenu stosowanego do budowy bardzo precyzyjnych układów elektronicznych. W związku z tym poszczególne metody wytwarzania grafenu mogą okazać się użyteczne dla produkcji materiału, który jest właściwy tylko w przypadku pewnej wydzielonej grupy jego zastosowań.

Grafen może być łączony z innymi materiałami, np. z niklem, żelazem, dzięki czemu można modyfikować jego właściwości, m.in. taki materiał może być superparamagnetykiem [Gong et alli 2015]. Grafen otrzymywany jest w postaci monowarstw na krzemie lub innych powierzchniach, jak również w postaci płatków (rys. 8.) w zawiesinach (tzw. grafen chemiczny). Płatki grafenu mogą być łączone ze sobą w taki sposób, iż ich płaszczyzny są zorientowane w jednym kierunku, tworząc papier grafenowy [Kotynia, 2012; Kotynia, Lasek, Staśkiewicz, 2012]. Jest to kolejna postać, w jakiej jest dostępny ten materiał (rys. 9.).

Technikami elektrochemicznymi wytwarzane są powłoki nanokompozytowe metal/grafen o strukturze nanokrystalicznej. W wytwarzanych powłokach nanokompozytowych osnowę stanowią Ni, Ni-P lub Cu, zaś fazę dyspersyjną – płatki grafenu. Osadzanie powłok nanokompozytowych następuje w wyniku procesów redukcji chemicznej i elektrochemicznej. W wyniku tych procesów formuje się zupełnie nowy materiał kompozytowy o unikalnych właściwościach. Na rys. 8. przedstawione są obrazy SEM i TEM płatków grafenu i powierzchni powłoki nikiel/grafem. Obszary zastosowań grafenu to:

- nanokompozyty o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych;
- nanokompozyty posiadające właściwości czujnika odkształceń;
- materiały o poprawionych przewodnictwach: elektrycznym i cieplnym;

Rys. 9. Obrazy nanomateriałów: a) płatki grafenu, b) obraz SEM płatków grafenu, c) obraz TEM płatków grafenu, d) obraz SEM powierzchni powłoki Ni/G



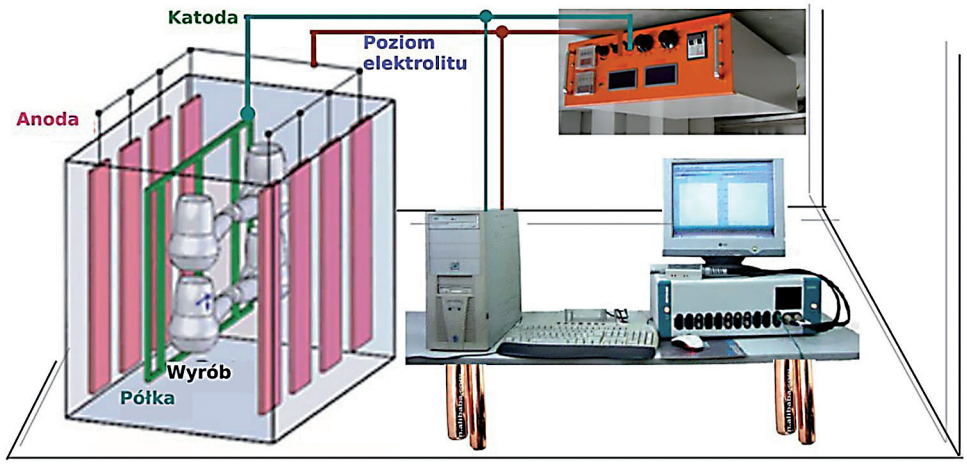
- kompozyty o zmiennej przepuszczalności gazowej;
- materiały o wzmocnionej odporności na degradację chemiczną i termiczną.

Unikalne właściwości grafenu sprawiają, iż jest on materiałem, który może w sposób korzystny poprawić jakość rozwiązań konstrukcji obecnie stosowanych w lotnictwie i kosmonautyce oraz w budownictwie. Formy, w jakich może być otrzymywany (monowarstwa, płatki, papier grafenowy), dają szerokie możliwości wprowadzania go do istniejących technologii wytwarzania efektywnych materiałów. Jego dodatek do nanomateriału modyfikuje właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne materiałów [Nurzyński 2012; Trzaska, Trzaska 2015].

Nanokompozyty z metali i grafenu – wytwarzanie i właściwości

W technologii materiałów nanokompozytowych ogromne znaczenie ma rodzaj i rozmieszczenie fazy wzmacniającej w osnowie nanokompozytu. W celu uzyskania poprawy właściwości nanokompozytów, w stosunku do materiałów konwencjonalnych, należy zapewnić jednorodne rozłożenie składników w strukturze materiału, jak również dobre zwią-

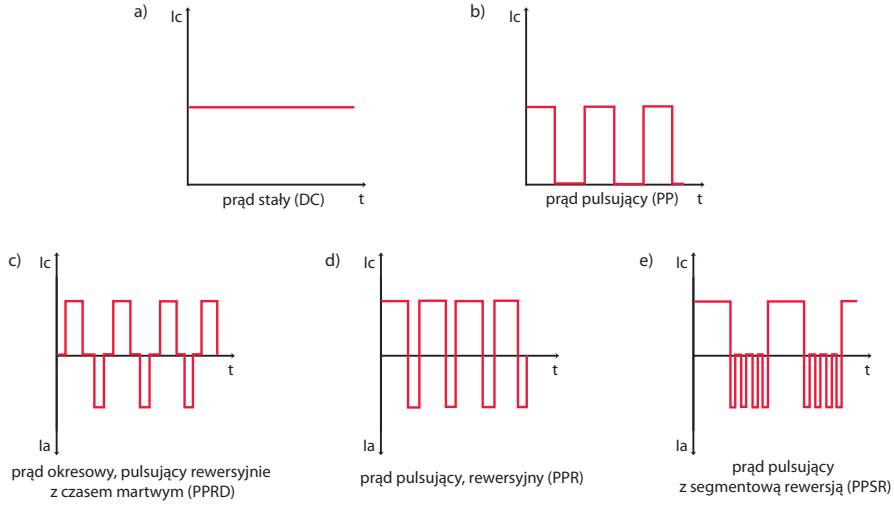
Rys. 10. Schemat stanowiska z elektrokrystalizatorem



zanie składników pomiędzy sobą. W tym przypadku szczególnego znaczenia nabiera warstwa przejściowa. To głównie od jakości tego połączenia zależą właściwości projektowanych materiałów [Chmielewski et alli, 2014; Liu, 2015].

Do nanokompozytów łączących wyjątkowe właściwości elektryczne (bardzo dobra przewodność elektryczna), cieplne (bardzo dobre przewodnictwo cieplne) oraz trybolo-

Rys. 11. Przebiegi prądów zasilających elektrokrystalizator

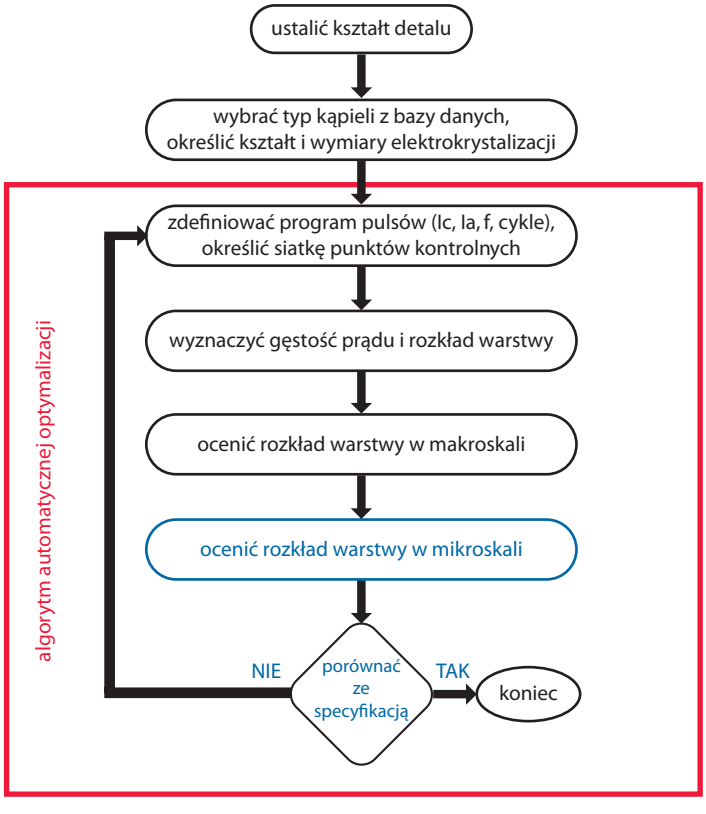


giczne (mały współczynnik tarcia) zalicza się nanokompozyty na bazie miedzi z grafenem (Cu/G) oraz niklu z grafenem (Ni/G). Stosowane są one na szczotki silników, łożyska ślizgowe, warstwy antykorozyjne w rurach przenoszących ciecze o wysokiej temperaturze i in. Właściwości trybologiczne nanokompozytów Cu/G, zawierających grafen, zależą od sposobu ich otrzymywania i składu [Chmielewski et alli, 2014].

Jedną z podstawowych technik stosowanych do poprawy właściwości użytkowych wyrobów jest nakładanie na ich powierzchnie nanokompozytowych warstw metalowych. Warstwy takie można osadzać na wyrobach z różnych metali i różnymi metodami. Jedną z głównych metod wytwarzania nanokompozytowych powierzchniowych warstw metalowych jest metoda elektrokrystalizacji.

Schemat stanowiska do realizacji procesu elektrokrystalizacji przedstawiony jest na rys. 10. Zasadniczym elementem stanowiska w praktycznym procesie technologicznym jest elektrokrystalizator. Podstawowymi jego częściami składowymi są elektrody oraz elektrolit. Natomiast dodatkowe wyposażenie elektrokrystalizatora stanowią takie elementy,

Rys. 12. Schemat algorytmu optymalizacji elektrokrystalizacji



jak: pompa do przepływu elektrolitu, mieszadło, regulatory temperatury i poziomu elektrolitu oraz jego stężenia itp. [Trzaska, Trzaska, 2007]. Kształt elektrokrystalizatora i jego wyposażenie są odpowiednio dostosowywane do wymiarów elektrochemicznie obrabianych elementów oraz ich projektowanych właściwości.

Wyjątkowo duża efektywność stosowanego układu oraz wysoka jakość wytwarzanego materiału są w dużej mierze osiągane dzięki kompleksowemu sterowaniu komputerowemu oraz stosowaniu odpowiedniego programu kontroli podczas realizacji całego procesu. Jest to obecnie najbardziej skuteczna metoda wytwarzania materiałów nanokrystalicznych. Poprzez dobór parametrów procesu, takich jak rodzaj i gęstość prądu, temperatura, czas trwania, rodzaj i skład elektrolitu, mogą być wytwarzane materiały spełniające różne funkcje w technice. Stosowane w praktyce przebiegi prądu zasilającego elektrokrystalizator przedstawione są na rys. 11.

W planowaniu procesu elektrokrystalizacji uwzględnia się strukturę i skład wytwarzanego materiału, efekty kwantowe, samoorganizację procesu, jak również właściwości wytwarzanego materiału, z punktu widzenia przewidywanego zastosowania danego wyrobu (rys. 12.).

Gęstość prądu pulsującego (i_p) zawiera składowe: pojemnościową i_C oraz konduktancyjną i_F, które spełniają relację:

$$i_p(t) = i_C(t) + i_F(t) \quad (1).$$

Składowa pojemnościowa gęstości prądu jest związana z potencjałem warstwy podwójnej zależnością:

$$i_C(t) = C_{dl}\frac{dv_1(t)}{dt} \quad (2),$$

gdzie $v_1(t)$ oznacza spadek potencjału na warstwie podwójnej, a C_{di} jest pojemnością warstwy podwójnej [Trzaska, Trzaska, 2011]. Ponieważ stosowana gęstość prądu jest mała, to relację między konduktancyjną składową gęstości prądu i napięciem na warstwie podwójnej można przyjąć w następującej postaci:

$$i_F(t) = \frac{v_1(t)}{R_{ct}} \quad (3),$$

gdzie R_{ct} oznacza rezystancję przeniesienia ładunków.

Podstawiając zależności (2) i (3) do relacji (1), otrzymujemy:

$$C_{dl}\frac{dv_1(t)}{dt} + \frac{v_1(t)}{R_{ct}} = i_p(t) \quad (4).$$

Ze szczegółowych rozważań wynika, że im szczytowe wartości gęstości prądu w impulsowym elektrokrystalizatorze są większe, a tym samym większe są równoważne gęstości prądu DC, tym większe są niejednorodności struktury nanokompozytu, zgodnie z relacją:

$$W_t = \frac{2.303\,RTk}{jZfL} = \frac{R_t}{R_e} \quad (5),$$

gdzie R_t *i* R_e oznaczają rezystancję przeniesienia ładunków i rezystancję omową elektrolitu, k jest konduktywnością elektrolitu, a L oznacza odległość między elektrodami.

Pod wpływem prądu PPR przebiegają następujące zmiany stężenia jonów:
- w aktywnym interwale prądu mamy zależność

$$c(t) = c_0 + c_j \left[1 - 8\pi^2 \sum_{m=1}^{\infty} A_m \right] \quad (6),$$

w której

$$A_m = \frac{1}{(2m-1)^2} exp\left[\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 a(t - PT)] K \right]$$

oraz (7),

$$K = \frac{1 - exp[-\frac{\pi^2 a}{4}(2m-1)^2 \tau]}{1 - exp[-\frac{\pi^2 a}{4}(2m-1)^2 T]}$$

gdzie c_0 – stężenie roztworu elektrolitu, c_j – parameter zależny od amplitudy prądu I_p dyfuzji grubości warstwy dyfuzyjnej d, stałej Faraday'a F, stopa n utleniania jonów, współczynnika dyfuzji D, a P oznacza liczbę cykli prądu, T jest temperaturą absolutną;
- w pasywnym interwale prądu mamy relację

$$c_p(t) = c_0 + c_j \left[8\pi^2 \sum_{m=1}^{\infty} A_{mp} \right] \quad (8),$$

w której

$$A_{mp} = \frac{1}{(2m-1)^2} exp\left[\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 a(t - PT)] K_p \right]$$

oraz (9).

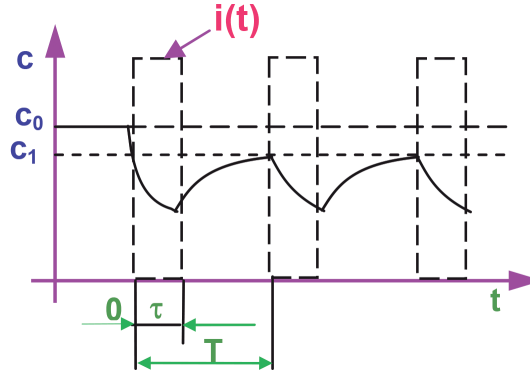
$$K_p = \frac{1 - exp[-\frac{\pi^2 a}{4}(2m-1)^2 (T-\tau)]}{1 - exp[-\frac{\pi^2 a}{4}(2m-1)^2 T]}$$

Powyższe relacje wskazują, że amplituda prądu I_p *oraz współczynnik* α wypełnienia okresu, jak i częstotliwość $f = 1/T$, znacząco wpływają na jakość osadzanej warstwy metalu. Zastosowanie prądu PPR umożliwia stosunkowo łatwe sterowanie mikrostrukturą, grubością i użytkowymi właściwościami nanokrystalicznych warstw kompozytowych. Zmiany w czasie prądu i stężenia jonów w warstwie dyfuzyjnej podczas elektrokrystalizacji warstwy powierzchniowej są przedstawione na rys. 13.

Wytworzone w procesie elektrokrystalizacji materiały nanokompozytowe Cu/G mogą być zastosowane do produkcji:

- styków elektrycznych o podwyższonej przewodności cieplnej i elektrycznej (zastosowanie w stycznikach energetycznych),
- cewek o wysokiej dobroci (zastosowanie w głośnikach, transformatorach, maszynach elektrycznych, w tym także w przemyśle samochodowym),

Rys. 13. Zmiany prądu i stężenia jonów podczas elektrokrystalizacji warstwy powierzchniowej



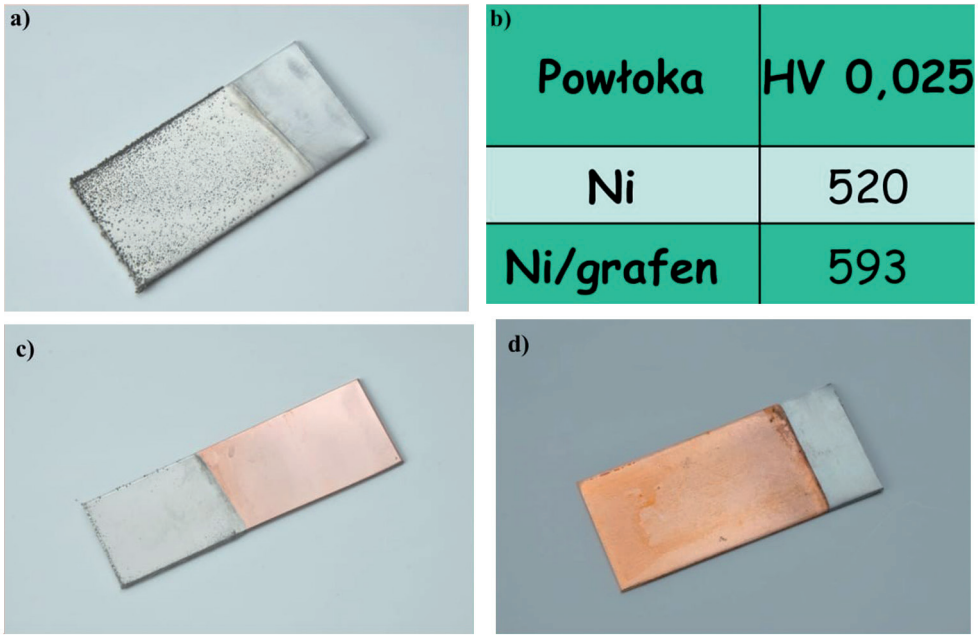
- kabli transmisyjnych i przesyłowych (sieci energetyczne, sieci transmisyjne, sprzęt audiofilski, lepsza przewodność i jakość transmisji, mniejsze straty podczas przesyłu),
- wymienników ciepła dla energetyki (podwyższenie sprawności),
- radiatorów do chłodzenia układów elektronicznych (podwyższenie sprawności),
- aparatury do realizacji procesów wysokotemperaturowych w przemyśle spożywczym,
- wyrobów wykorzystujacych ich właściwości bakteriobójcze i odporność na korozję w wysokich temperaturach,
- łożysk ślizgowych (zmniejszenie tarcia, zwiększenie trwałości),
- smarów i past w zastosowaniach technologicznych (antykorozyjne, przeciw zapiekaniu).

W przypadku nanokompozytów z węglem w postaci proszku grafitu lub grafenu obserwuje się lepsze rozmieszczenie węgla w kompozycie. Proszki te układają się na granicach ziaren osnowy miedzianej, tworząc strukturę ciągłą, bez widocznych wad mikrostrukturalnych.

Na rys. 14. przedstawione są obrazy próbek stalowych i miedzianych, pokrytych powłokami nikiel/grafen i miedź/grafen**.** Powłoki kompozytowe metal/grafen, wytworzone metodami redukcji chemicznej i elektrochemicznej, charakteryzują się dobrym połączeniem z materiałem podłoża oraz korzystnymi właściwościami mechanicznymi, cieplnymi i elektrycznymi, a także wykazują dobrą odporność na korozję.

Nanomateriały z grafenem jako fazą rozproszoną doprowadziły do gwałtownego rozwoju prac badawczych, ukierunkowanych na ich zastosowania biomedyczne, zwłaszcza w obszarach biosensoryki, bioelektroniki i terapii chorych na raka. Metodą elektrokrystalizacji można wytwarzać powłoki kompozytowe zbudowane z naprzemiennie ułożonych warstw metalowych [Trzaska, Cieślak, 2014]. Poprzez dobór składu roztworów elektrolitów oraz parametrów procesu elektroosadzania możliwe jest wytwarzanie materiałów o różnorodnej strukturze (nanokrystalicznej, mikrokrystalicznej) oraz różnych właściwościach i zastosowaniach.

Rys. 14. Powłoki metal-grafen: a) nikiel/grafen na stali, b) mikrotwardość, c) nikiel-grafen na miedzi, d) miedź-grafen na stali



Grubość warstw w powłokach wielowarstwowych Ni/Cu ma wpływ na przebieg krzywych obciążania i odciążania w funkcji głębokości wciskania wgłębnika w materiał powłok badanych metodą DSI oraz na ich parametry materiałowe. Nanokrystaliczne wielowarstwowe powłoki Ni/Cu charakteryzują się nanokrystaliczną i zwartą strukturą oraz równomierną grubością na całej pokrywanej powierzchni. Grubość warstw w nanokrystalicznych powłokach wielowarstwowych Ni/Cu ma wpływ na ich parametry materiałowe.

Nanokompozyty z polimerów i grafenu – wytwarzanie i właściwości

Możliwość poprawy podstawowych właściwości mechanicznych i termicznych oraz odporności na obciążenie dynamiczne przez dodanie nanocząstek do polimerów zyskało ogromne zainteresowanie i stało się sposobem na ulepszenie ich właściwości użytkowych [Poneta, 2012].

Grafen jest materiałem, który wykazuje silniejszy wpływ na zmianę właściwości mechanicznych żywic niż nanorurki węglowe. Grafen modyfikuje również właściwości fizyczne polimerów, związane z przesyłaniem ciepła. Jest on bardzo dobrym przewodnikiem ciepła, co powoduje zwiększenie przewodności cieplnej żywic, do których jest dodany. Dodatek ok. 5% wagowych tlenku grafenu do żywicy epoksydowej zwiększa jej przewodność cieplną

do 1 W/mK, co stanowi czterokrotnie większą wartość niż żywicy bez domieszek. Dodatek 20% wagowych zwiększa przewodność do 6,44 W/mK.

Wprowadzenie nanowypełniaczy MWNT do mieszanek P(MAAco-MMA)/PVP zwiększa widocznie temperaturę zeszklenia T_z nanokompozytów, nawet o 11 K.

Modyfikowane grafenem polimery wykazują również zmniejszoną przepuszczalność gazową. Dyspersja płatków grafenu oraz tlenku grafenu tworzy w materiale trudno przepuszczalne bariery i wydłuża drogę cząsteczki penetrującej materiał.

Przewodnictwo elektryczne jest w tym przypadku związane głównie z kwantowym zjawiskiem tunelowania elektronu z przewodników (grafen) poprzez izolator (polimer). Zmiana odległości między płatkami grafenu, wynikająca np. z odkształceń kompozytu, powoduje zmianę przewodnictwa kompozytu. Pojawia się więc efekt piezorezystywności. Również sam grafen poddany odkształceniom wykazuje efekt piezorezystywności, związany ze zwiększeniem się częstotliwości drgań atomów węgla. Jednakże w przypadku kompozytu grafenowo-polimerowego większy wpływ na piezorezystywność kompozytu ma zjawisko tunelowania. Dzięki pomiarowi zmian rezystywności kompozytu możliwe jest wyznaczenie jego odkształceń.

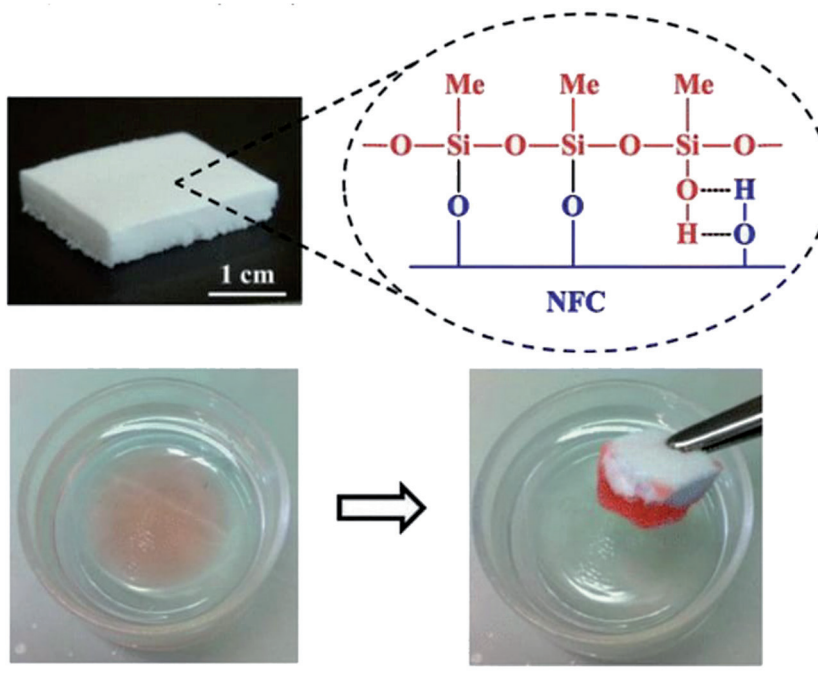
Nanoceluloza krystaliczna

Celuloza nanokrystaliczna jest odnawialnym nanomateriałem, który jest łatwo podatny na recykling i obficie występuje we włóknach drzewnych, pochodzących z procesu produkcji pulpy drzewnej. Potencjalne zastosowania obejmują taśmy optycznie odblaskowe, lakiery, które są wyjątkowo odporne mechanicznie i na korozję oraz innowacyjne biotworzywa. Właściwości tego nowego materiału zapewniają wszystkim użytkownikom nowe możliwości w wielu aplikacjach i w różnych sektorach oraz na rynkach, takich jak lotniczy, motoryzacyjny, chemiczny, włókienniczy i budowlany [Zobel, Karwowski, 2012].

Takie materiały funkcyjne o dużej porowatości (≥99%) są łatwo wytwarzane przez uwolnienie zamrożonej wody z wodnych zawiesin poprzez liofilizację nanowłóknistej celulozy (NFC), zatem naturalny nanomateriał zostaje wyizolowany ze źródeł odnawialnych, w obecności zoli metylotrimetoksysilanu o różnych stężeniach [Zhang et alli, 2014]. Schemat syntezy nanowłóknistej gąbki celulozowej jest przedstawiony na rys. 15.

Cząstki celulozy o nanometrycznych rozmiarach mogą konkurować z nanorurkami węglowymi, które dotąd były postrzegane jako bardzo wytrzymałe, świetnie przewodzące prąd itp. Jednakże przy tym – nanokrystaliczna celuloza jest znacznie tańsza. To wszystko zapewniają nanowłókna celulozowe, które są produkowane z nanokrystalicznej celulozy. Pod względem parametrów mechanicznych są one porównywalne z kevlarem. Stosunek wytrzymałości do masy nanocelulozy jest 8-krotnie lepszy niż dla stali. Stąd też nanokrystaliczną celulozą zainteresowane jest wojsko w kontekście produkcji m.in. lekkich kamizelek kuloodpornych oraz szkła. Nanokrystaliczna celuloza wykazuje bardzo dobre własności przewodzenia prądu elektrycznego. Dodana do papieru powoduje znaczną poprawę jego wytrzymałości, dzięki wzmocnieniu wiązań pomiędzy włóknami. W tym zastosowaniu jest

Rys. 15. Schemat syntezy nanowłóknistej gąbki celulozowej



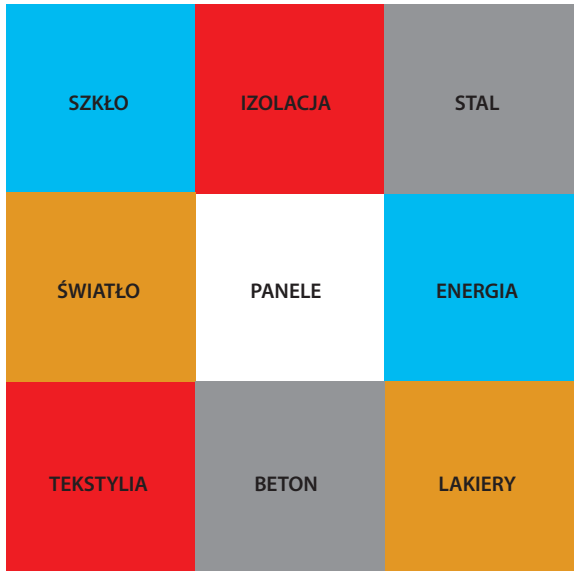
również barierą dla gazów i tłuszczów, co może mieć istotne znaczenie przy produkcji opakowań dla przemysłu spożywczego. Efektem jest to, że celuloza i inne surowce oparte na drewnie są w stanie konkurować z tworzywami sztucznymi i metalami, wprowadzając istotny dodatek w trwającej rewolucji produkcyjnej, gdyż łatwo się poddają procesom opartym na drukarce 3D. Ponadto jest to materiał, który umożliwia zaspokojenie rosnącego popytu na odnawialne, łatwo poddające się recyklingowi i biodegradowalne tworzywa. W wielu ośrodkach na świecie podjęte zostały z powodzeniem działania w zakresie zastosowania nanocelulozy do betonów, do szkła, do ochronnych i adhezyjnych warstw powierzchniowych oraz jako dodatek do różnych tworzyw sztucznych.

Zastosowanie nanokompozytów w budownictwie

Ten rozdział poświęcony jest potencjalnym obszarom, w których nanotechnologia może zrewolucjonizować budownictwo [Nurzyński, 2012]. Istnieje duża liczba aplikacji nanotechnologii w inżynierii/branży budowlanej (rys. 16.). Niektóre z tych aplikacji są badane szczegółowo poniżej.

FHWA wraz z amerykańskim Instytutem Żelaza i Stali oraz US Navy zaczęła rozwijać nowe, niskoemisyjne, wysokowydajne stale (HPS) dla mostów [Rana et allli, 2009]. Ta nowo

Rys. 16. Obszary w budownictwie rewolucjonizowane nanotechnologią



opracowana stal wykazuje znacznie wyższą odporność na korozję i dużo lepiej poddaje się spawaniu. Uzyskano to przez wprowadzenie nanocząstek miedzi w granice ziaren struktury stalowej. Jest to nowy materiał ze stali nierdzewnej, o bardzo wysokiej wytrzymałości, dobrej plastyczności i dobrej podatności na wykończenie powierzchni.

Dzięki wysokiej odporności na korozję, odporności na wysoką temperaturę (Sandvik 12R10/ASTM 302 oferuje materiał o temperaturze pracy w zakresie od -20^{0}C do 250^{0}C), wysoką plastyczność, wysoką wytrzymałość na rozciąganie (1700 MPa do 2000 MPa), dobrą zdolność reagowania na naprężenia i odkształcenia, a następnie zmniejszone wymiary sprawiają, że produkty ze stali nierdzewnej Sandvik Nanoflex™ stanowią doskonały materiał do stosowania w oprawach ogniotrwałych i w drzwiach oraz oknach budynku, tym samym zapewniają więcej przestrzeni i światła. Jako wytrzymałe mechanicznie, odporne na chemiczne środki i bakterie, podatne na recykling i przyjazne ochronie środowiska czynią ten materiał bardzo odpowiednim do stosowania w budowie pomieszczeń sanitarnych i basenów [Rana *et alli*, 2009].

Powłoki zawierające pewne nanocząstki lub nanowarstwy zostały opracowane dla wybranych celów. Na przykład nanocząstki TiO_2 są stosowane do powlekania oszklenia z powodu jego właściwości sterylizacyjnych i antyzanieczyszczeniowych. TiO_2 niszczy i rozkłada zanieczyszczenia organiczne dzięki silnej reakcji katalitycznej. Ponadto jest hydrofilowy, co powoduje równomierny rozkład wody na powierzchni, a wcześniej usuwa brud. Opracowano również inne specjalne powłoki, na przykład powłokę przeciwodblaskową czy antygraffiti, materiały do kontroli cieplnej oraz ograniczające zużycie energii.

Została też opracowana nowa metoda na wzmocnienie cementowych materiałów budowlanych. Uzyskano cementową matrycę o podwyższonej wytrzymałości i trwałości przez wprowadzenie tlenku grafenu (GO). Zwyczajny cement portlandzki (OPC) jest powszechnie stosowany w przemyśle budowlanym, jednak, aby przezwyciężyć jego słabą wytrzymałość na rozciąganie i opóźnić rozwój mikropęknięć, należy go wzmocnić przez dodanie płatków GO [Gong et alli, 2015].

Wprowadzenie 0,03% wag. płatków GO w pastę cementową może zwiększyć wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na rozciąganie kompozytu cementowego o więcej niż 40%, co spowodowane jest zmniejszeniem struktury porów w paście cementowej. Ponadto, dodanie płatków GO zwiększa stopień uwodnienia cementowego. Ogólne wyniki wskazują, że GO może być obiecującym nanowypełniaczem dla wzmocnienia właściwości technicznych pasty z cementu Portland.

Podsumowanie i wnioski

Obecne wysiłki w dziedzinie nanotechnologii koncentrują się na wytwarzaniu, charakteryzowaniu i zastosowaniu nanomateriałów w wielu dziedzinach społecznej aktywności. Prowadzi to w większości przypadków do prac rozwojowych, które skupiają się na bardzo małych ilościach materiału, odbiegających zwykle od rodzaju oraz ilości wymaganych do typowej infrastruktury budowlanej. Jednym z potencjalnych rozwiązań jest to, aby skupić się na nanomateriałach działających jako katalizatory, a tym samym – zmniejszających ilość materiału nano, co wymaga znacznie innego punktu widzenia, niż to było dotąd, w wielu dotychczasowych zastosowaniach różnych klasycznych materiałów.

Materiały nie muszą być koniecznie stosowane całościowo w skali nano, aby uzyskać znaczną poprawę ich właściwości użytkowych. Ilustrację takiego stwierdzenia stanowi przypadek ze zmniejszeniem wymiarów cementu, gdzie znaczna poprawa wytrzymałości może być już uzyskana przez dodanie w małej skali płatków tlenku grafenu. Wpływ różnych nanomateriałów na naturalne środowisko jest badany poprzez połączenie nanotechnologii i badań nad środowiskiem naturalnym. Właściwości materiałów, które istnieją w nanoskali są inne niż w przypadku stosowania materiału w mikro- lub makroskali. Koszty wytwarzania nanomateriałów zmniejszają się wraz z upływem czasu i oczekiwanie na to, że jak nastąpi poprawa technologii produkcji, to koszty te mogą dalej się zmniejszać, jest zupełnie uzasadnione. Aktualnie przeważają opinie, że w szczególnych przypadkach nanomateriałów będą możliwe unikalne rozwiązania skomplikowanych problemów, które spowodują opłacalność nanotechnologii, a w efekcie doprowadzi to do stosowania na dużą skalę tych szczególnych technologii w wielu dziedzinach praktycznych. Właściwy dobór parametrów modelu stanowi dobrą podstawę do ustalenia optymalnych warunków realizacji procesu [Mazurkiewicz, 2007; Trzaska, Trzaska, 2010; Trzaska, Trzaska, 2011].

Na podstawie informacji przedstawionych w niniejszym referacie, wyciągnąć można następujące wnioski:

- nanotechnologia jest dynamicznie rozwijającym się obszarem badawczym, gdzie nowe właściwości materiałów produkowanych w skali nano można wykorzystać z pożytkiem dla infrastruktury budowlanej;
- liczba obiecujących zmian, które mogą potencjalnie zmienić żywotność i koszt cyklu eksploatacji infrastruktury budowlanej, jest bardzo korzystna perspektywicznie;
- koncentracja badań w dziedzinie nanotechnologii i ich dopasowanie do potrzeb infrastruktury budownictwa powinna być wprowadzona, aby zapewnić potencjalne korzyści z tej technologii oraz dłuższą żywotność i upowszechnienie transferu najbardziej ekonomicznych rozwiązań.

Autorzy składają wyrazy serdecznych podziękowań anonimowemu Recenzentowi za wiele wnikliwych uwag i propozycji, których uwzględnienie przyczyniło się do wyeliminowania usterek występujących w manuskrypcie artykułu.

Bibliografia:

Chmielewski et alli, 2014, Chmielewski M., Dutkiewicz J., Mańkowska-Snopczyńska A., Michalczewski R., Pietrzak K., *Właściwości tribologiczne kompozytów Cu-C zawierających grafen, nanorurki i nanoproszek grafitu*, „Tribologia", 5, ss. 45-57.

Geim A. K., Novoselov K. S. 2007, *The rise of grapheme*, „Nature Materials", 6(3), ss. 183- 191.

Gong et alli 2015, Gong, K., Pan, Z., Korayem, A., Qiu, L., Li, D., Collins, F., Wang, C., and Duan, W., *Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste*, SPECIAL ISSUE: „Sustainable Materials and Structures", *J. Mater. Civ. Eng.* 27, A4010-4.

Kotynia R. 2012, *Udział kompozytów polimerowych w nośności na ścinanie wzmocnionych belek żelbetowych*, „Budownictwo i inżynieria środowiska", Z. 59, Nr 3, ss. 123-130.

Kotynia R., Lasek K., Staśkiewicz M. 2012, *Doświadczalne badania żelbetowych belek wzmocnionych na zginanie przy użyciu naprężonych taśm CFRP*, „Budownictwo i inżynieria środowiska", z. 59, Nr 3, s. 131-138.

Kowalczyk P., Balczunas A. 2014, *Wybrane zastosowania grafenu w przemyśle lotniczym i kosmicznym*, Prace Instytutu Lotnictwa, Nr 1 (234), ss. 160-166.

Liu G. 2015, *Właściwości mechaniczne i termiczne nanokompozytów P(MAA-co-MMA)/PVP/MWNT*, „Chemik", 69, 1, ss. 3-10.

Mazurkiewicz A. (red.) 2007, *Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju*, Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom.

Nurzyński J. 2012, *Właściwości akustyczne paneli kompozytowych oraz perspektywa ich zastosowania w budownictwie ogólnym,* „Budownictwo i inżynieria środowiska", z. 59, Nr 3, ss. 139-148.

Poneta P. 2012, *Uprzemysłowienie procesu prefabrykacji kompozytowych elementów infrastruktury drogowej,* „Budownictwo i inżynieria środowiska", z. 59, Nr 3, ss. 147-154.

Rana *et alli* 2009, Rana A. K., Rana S. B., Kumari A. and Kiran V., *Significance of Nanotechnology in Construction Engineering*, „International Journal of Recent Trends in Engineering", Vol 1, No. 4, May 2009.

Sambor I., *Graphene oxide reinforced concrete*; https://www.monash.edu/__data/assets/pdf_file/0010/58645/ .

Trzaska M., Cieślak G. 2014, *Nanocrystalline Ni/Cu multilayer composite coatings,* „Composites Theory and Practice", 1, ss. 50-53.

Trzaska M., Trzaska Z. 2007, *Straightforward energetic approach to studies of the corrosion performance of nanocopper thin-layers coatings*, „J Appl Electrochem", 37, ss. 1009–1014.

Trzaska M., Trzaska Z. 2010, *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

Trzaska M., Trzaska Z. 2011, *Energetic process modelling of thin-layer electrocrystallization*, „Electrical Review", 87, ss. 173-175.

Trzaska M., Trzaska Z. 2015, *Nanomaterials Produced by Electrocrystallization Method*, (w:) Aliofkhazraei M., Makhlouf A. S. H. (red.), *Handbook of Nanoelectrochemistry,* Springer, Basel.

Własak L., Jurczuk J. 2012, *Nowe koncepcje kompozytowych pomostów drogowych,* „Budownictwo i inżynieria środowiska", z. 59, Nr 3, ss. 155-162.

Zhang *et alli* 2014, Zhang Z., Seȉbe G., Rentsch D., Zimmermann T., Tingaut P., *Ultralightweight and Flexible Silylated Nanozellulose Sponges for the Selective Removal of Oil from Water*, „Chem. Mater.", 26, ss. 2659–2668.

Zobel H., Karwowski W. 2012, *Badania wytrzymałościowe nowych połączeń mechaniczno-klejowych dla mostów z elementów kompozytowych produkowanych metodą pultruzji,* „Budownictwo i inżynieria środowiska", z. 59, Nr 3, ss. 163-171.

Nanocomposites with graphene: preparation, properties and role in construction engineering

ABSTRACT

Significant progress in the development of new technologies, including materials science that has been made in the past two decades puts the current design of new structures and facilities in the light of the requirements are impossible to meet the ever. Structures and devices made using nanotechnology fully meet high strength requirements and create technical progress. Nanocomposites are materials extremely favorable, in many respects, and effectively used in the practical implementation of complex structures and surface engineering. Meeting growing requirements for a heavily loaded structures, particularly in construction, automotive and aerospace industries, increasingly necessitate the use of materials simultaneously light, strong, reliable and resistant to the environment. For such demands go against nanocomposites with different matrices and graphene as the dispersed phase.

The properties selected from graphene nanocomposites, methods for their preparation and potential areas of application are the subject of the considerations set out in the paper. Particular attention is devoted to nanocomposites: metal/graphene, polymers/graphene, concrete/graphene and nanocrystalline cellulose.

prof. zw. dr hab. inż. Zdzisław Trzaska – *Wyższa Szkoła Ekologii i Zarządzania, Warszawa*
prof. dr hab. inż. Maria Trzaska – *Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa*