

POLITECHNIKA POZNAŃSKA  
WYDZIAŁ INŻYNIERII LĄDOWEJ I TRANSPORTU  
INSTYTUT BUDOWNICTWA



**ROZPRAWA DOKTORSKA**

***WPŁYW RODZAJU TLENKU CYNKU I SPOSOBU JEGO  
ROZPROSZENIA JAKO CZYNNIKI DETERMINUJĄCE WŁAŚCIWOŚCI  
FIZYKOCHEMICZNE I PRZECIWDROBNOUSTROJOWE  
KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH***

**mgr inż. IZABELA KLAPISZEWSKA**

**Promotor rozprawy: dr hab. inż. Agnieszka Ślosarczyk, prof. PP**

Poznań 2024



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Praca została częściowo wykonana w ramach projektu badawczego OPUS 18

nr DEC-2019/35/B/ST8/02535

***Projektowanie kompozytów cementowych domieszkowanych  
nano- i mikromateriałami funkcjonalnymi o właściwościach fotokatalitycznych  
i przeciwdrobnoustrojowych***

finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Praca została częściowo wykonana w ramach projektu badawczego OPUS 23

nr DEC-2022/45/B/ST8/02288

***Projektowanie kompozytów cementowych z wykorzystaniem zrównoważonych  
związków jonowych: Ocena właściwości strukturalnych i użytkowych***

finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki



**Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego**

---

Praca została częściowo wykonana w ramach środków finansowych przyznanych

na działania statutowe Politechniki Poznańskiej

dla Instytutu Budownictwa w latach 2019-2024

*Uczony jest w swojej pracowni nie tylko technikiem, lecz również dzieckiem  
wpatrzonym w zjawiska przyrody, wzruszające jak czarodziejska baśń.*

Maria Skłodowska-Curie

Serdeczne podziękowania kieruję do mojej Pani Promotor  
**dr hab. inż. Agnieszki Ślosarczyk, prof. PP**  
za daną mi szansę realizacji marzeń,  
za możliwość poszerzania perspektyw,  
za rozmowy, cenne uwagi i poświęcony czas,  
za ogrom cierpliwości...  
Z całego serca DZIĘKUJĘ!

Dziękuję również wszystkim pracownikom Instytutu Budownictwa,  
którzy pomogli mi i wspierali mnie na każdym etapie mojej pracy naukowej.  
**Marysiu, Marto, Patryku, Vitali i śp. Geniu,**  
słowa uznania kieruję przede wszystkim w Waszą stronę.

Szczególne podziękowania kieruję także  
do Pana Rektora **prof. dra hab. inż. Teofila Jesionowskiego**  
oraz **Pracowników** kierowanego przez Niego **Zespołu**,  
za wszelką pomoc, miłą atmosferę i zawsze dobre słowo.

Dziękuję również wszystkim współautorom publikacji naukowych  
za możliwość realizacji wspólnych badań oraz odbyte staże.

Słowa wdzięczności kieruję także do **Najbliższych**,  
przede wszystkim **Kochanego Męża, Rodziców i Teściowej**.  
Z serca dziękuję Wam za ogrom wsparcia, wyrozumiałości i nieustanną wiarę!

## Spis treści

1. Wykaz skrótów i oznaczeń .....	6
2. Streszczenie .....	9
3. Abstract.....	10
4. Wprowadzenie literaturowe.....	11
4.1. Tlenek cynku i jego właściwości.....	11
4.2. Mechanizm działania tlenku cynku w matrycy cementowej.....	14
4.3. Specjalne właściwości tlenku cynku i potencjalne zastosowanie w sektorze materiałów budowlanych.....	21
4.3.1. Wprowadzenie.....	21
4.3.2. Właściwości antybakteryjne.....	21
4.3.3. Właściwości fotokatalityczne.....	24
4.4. Sposoby rozproszenia nanodomieszek i nanododatków w matrycy cementowej	26
5. Motywacja .....	28
6. Cel i zakres pracy .....	29
7. Wykaz artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.....	31
8. Osiągnięcia badawcze na podstawie opublikowanych prac .....	32
8.1. Wprowadzenie.....	32
8.2. Omówienie wyników opisanych w pracach A1 – A4.....	33
8.3. Omówienie wyników opisanych w pracach A5 – A7.....	41
8.4. Podsumowanie i wnioski.....	55
9. Literatura .....	57
10. Aktywność naukowa .....	66
10.1. Dane personalne i teleadresowe .....	66
10.2. Przebieg wykształcenia .....	66
10.3. Doświadczenie zawodowe .....	66
10.4. Publikacje naukowe.....	67
10.5. Rozdziały w monografiach.....	69
10.6. Patenty i zgłoszenia patentowe .....	70
10.7. Konferencje naukowe o zasięgu krajowym i międzynarodowym .....	70
10.8. Udział w projektach naukowych.....	72
10.9. Staże naukowe.....	72
10.10. Nagrody i wyróżnienia.....	73
10.11. Dane naukometryczne – podsumowanie.....	74
Załączniki .....	75
Artykuły stanowiące podstawę pracy doktorskiej.....	75
Oświadczenia współautorów .....	83

## 1. Wykaz skrótów i oznaczeń

-	w badaniu czystości mikrobiologicznej oznacza brak obecności mikroorganizmów
+	w badaniu czystości mikrobiologicznej oznacza obecność mikroorganizmów
+S	dodatek superplastyfikatora
<sup>1</sup> H NMR	spektroskopia protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>proton nuclear magnetic resonance</i> )
AFm	monosiarczanoglinianożelazian wapnia
AFt	trójsiarczanoglinianożelazian wapnia
BET	powierzchnia właściwa BET (Brunauera-Emmetta-Tellera)
C <sub>2</sub> S	krzemian dwuwapniowy, belit
C <sub>3</sub> A	glinian trójwapniowy
C <sub>3</sub> S	krzemian trójwapniowy, alit
C <sub>4</sub> AF	glinożelazian wapniowy, brownmilleryt
CEM I/CEM/REF	kompozyty cementowe nie zawierające domieszki
CEM+S	próbka referencyjna kompozytu cementowego z dodatkiem superplastyfikatora
CH	wodorotlenek wapnia
C-S-H	uwodnione krzemiany wapnia
CT	tomografia komputerowa (ang. <i>computed tomography</i> )
DES	rozpuszczalnik głęboko eutektyczny (ang. <i>deep eutectic solvent</i> )
DM	sposób wprowadzenia tlenku metodą suchego wymieszania składników
DM+S	sposób wprowadzenia tlenku metodą suchego wymieszania składników z dodatkiem superplastyfikatora
F <sub>150</sub>	oznaczenie mrozoodporności po 150 cyklach zamrażania/rozmarzania
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )

MBC	minimalne stężenie bakteriobójcze (ang. <i>minimum bactericidal concentration</i> )
MFC	minimalne stężenie grzybobójcze (ang. <i>minimum fungicidal concentration</i> )
MIC	minimalne stężenie hamujące wzrost (ang. <i>minimum inhibitory concentration</i> )
MM	sposób wprowadzenia tlenu po wytworzeniu dyspersji z wodą zarobową na mieszadle magnetycznym
MM+S	sposób wprowadzenia tlenu po wytworzeniu dyspersji z wodą zarobową na mieszadle magnetycznym z dodatkiem superplastyfikatora
MM+UM	sposób wprowadzenia tlenu po wstępnie przeprowadzonej dyspersji tlenu w wodzie zarobowej, której efekt został wzmocniony w łaźni ultradźwiękowej
MM+UM+S	sposób wprowadzenia tlenu po wstępnie przeprowadzonej dyspersji tlenu w wodzie zarobowej, której efekt został wzmocniony w łaźni ultradźwiękowej z dodatkiem superplastyfikatora
PWb	pasmo wzbudzenia
PWl	pasmo walencyjne
ROS	reaktywne formy tlenu (ang. <i>reactive oxygen species</i> )
RSM	metodologia odpowiedzi powierzchni (ang. <i>response surface methodology</i> )
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i> )
UM	sposób wprowadzenia tlenu po wytworzeniu dyspersji z wodą zarobową w łaźni ultradźwiękowej
UM+S	sposób wprowadzenia tlenu po wytworzeniu dyspersji z wodą zarobową w łaźni ultradźwiękowej z dodatkiem superplastyfikatora
UV	promieniowanie ultrafioletowe
XRF	fluorescencyjna analiza rentgenowska (ang. <i>X-ray fluorescence</i> )
ZnO-AA	tlenek cynku pochodzący z firmy Alfa-Aesar (USA)
ZnO-CH	tlenek cynku pochodzący z firmy Chemat (Polska)

ZnO-H	tlenek cynku otrzymany metodą hydrotermalną
ZnO-M	tlenek cynku otrzymany metodą mikrofalową
ZnO-SA	tlenek cynku pochodzący z firmy Sigma-Aldrich/Merck (USA)
ZnO/lignina (1:1) lub ZnO/L 1:1	materiał hybrydowy powstały z połączenia ZnO i ligniny w ilości 1 części wag. tlenku do 1 części wag. ligniny
ZnO/lignina (1:5) lub ZnO/L 1:5	materiał hybrydowy powstały z połączenia ZnO i ligniny w ilości 1 części wag. tlenku do 5 części wag. ligniny
ZnO/lignina (5:1) lub ZnO/L 5:1	materiał hybrydowy powstały z połączenia ZnO i ligniny w ilości 5 części wag. tlenku do 1 części wag. ligniny
ZnO-SiO <sub>2</sub> /lignina (1:1) lub ZnO-SiO <sub>2</sub> /L 1:1	materiał hybrydowy powstały z połączenia układu ZnO-SiO <sub>2</sub> i ligniny w ilości 1 części wag. ZnO-SiO <sub>2</sub> do 1 części wag. ligniny
ZnO-SiO <sub>2</sub> /lignina (1:5) lub ZnO-SiO <sub>2</sub> /L 1:5	materiał hybrydowy powstały z połączenia układu ZnO-SiO <sub>2</sub> i ligniny w ilości 1 części wag. ZnO-SiO <sub>2</sub> do 5 części wag. ligniny
ZnO-SiO <sub>2</sub> /lignina (5:1) lub ZnO-SiO <sub>2</sub> /L 5:1	materiał hybrydowy powstały z połączenia układu ZnO-SiO <sub>2</sub> i ligniny w ilości 5 części wag. ZnO-SiO <sub>2</sub> do 1 części wag. ligniny



## 2. Streszczenie

Wzrastające wymagania, co do trwałości i jakości materiałów budowlanych w ostatnich kilkunastu latach sprawiają, że coraz częściej przemysł budowlany zwraca się ku nowym technologiom, w tym również w kierunku nanotechnologii. Najczęściej stosowanym w dzisiejszych czasach rozwiązaniem jest modyfikacja mikrostruktury kompozytów cementowych za pomocą nano- i mikromateriałów. Istotnym aspektem staje się zatem odpowiednie zaprojektowanie i wprowadzanie nano- i mikrododatków do matrycy cementowej, co stanowi obecnie jedną z najczęściej podnoszonych przez naukowców kwestii.

W ramach przedkładanej pracy przeprowadzono badania nad kompozytami cementowymi domieszkowanymi tlenkiem cynku. W pracy zastosowano różne formy ZnO, w tym czysty, niemodyfikowany tlenek cynku różnego pochodzenia, materiały hybrydowe z udziałem ZnO i ligniny oraz rozpuszczalnik głęboko eutektyczny z wbudowanym w strukturę tlenkiem cynku. Istotnym aspektem pracy było rozwiązanie problemu agregacji i aglomeracji cząstek nanomateriałów w kompozytach cementowych. Powstałe skupiska cząstek są przyczyną braku powtarzalności właściwości kompozytów oraz tworzenia stref o obniżonej wytrzymałości. Każdy etap badań kompozytów cementowych składał się z wszechstronnej charakterystyki fizykochemicznej obejmującej m.in.: badanie rozkładu wielkości cząstek oraz charakterystykę struktury porowatej, badania początku czasu wiązania, średnicy rozplwu, ciepła hydratacji, wytrzymałości mechanicznej i porowatości zapraw metodą porozymetrii rtęciowej oraz z zastosowaniem nieinwazyjnej tomografii komputerowej (CT). Przeprowadzono również badanie odporności na cykliczne działanie zamrażania/rozmarzania potwierdzające mrozoodporność wytworzonych materiałów kompozytowych. Finalny etap oceny dla wszystkich kompozytów stanowiły badania właściwości przeciwdrobnoustrojowych.

W wyniku przeprowadzonych prac, spośród analizowanych tlenków, wytypowano ZnO najkorzystniej działający w kompozycie cementowym (ZnO-SA), charakteryzujący się najlepszymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi. Zastosowanie mieszania z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego z dodatkiem superplastyfikatora pozwoliło na jednorodne rozmieszczenie tlenku w całej objętości kompozytu. Skuteczną metodą przeciwdziałania agregacji i aglomeracji ZnO w kompozycie cementowym było również przeprowadzenie jego modyfikacji z wykorzystaniem ligniny i otrzymanie materiału hybrydowego ZnO/lignina (5:1) oraz z rozpuszczalnikiem głęboko eutektycznym

otrzymując produkt DES-ZnO. Badane kompozyty cementowe zawierające ZnO (ZnO-MM+S) lub ZnO/lignina (5:1), a także DES-ZnO wyróżniały się ponadto skutecznym hamowaniem rozwoju mikroorganizmów.

### 3. Abstract

Increasing demands for durability and quality of construction materials in recent years have led the construction industry to increasingly turn to new technologies, including nanotechnology. The most commonly used solution today is to modify the microstructure of cement composites using nano- and micromaterials. Therefore, a key aspect is the proper design and introduction of nano- and micro-additives into the cement matrix, which is currently one of the most frequently raised issues by researchers.

The presented work investigated cementitious composites doped with zinc oxide. Various forms of ZnO were used in the study, including unmodified zinc oxide of different origins, hybrid materials containing ZnO and lignin, and deep eutectic solvents with zinc oxide embedded in the structure. An important aspect of the research was addressing the problem of aggregation and agglomeration of nanomaterial particles in cement composites. These particle clusters cause a lack of reproducibility in composite properties and the formation of zones with reduced strength. Each stage of the study on cement composites involved comprehensive physicochemical characterization, including particle size distribution and porous structure analysis, as well as tests on initial setting time, spread diameter, heat of hydration, mechanical strength and mortar porosity using mercury porosimetry and non-invasive computed tomography (CT). A freeze/thaw cycling test was also conducted to confirm the frost resistance of the produced composite materials. The final evaluation stage for all doped composites involved testing antimicrobial properties.

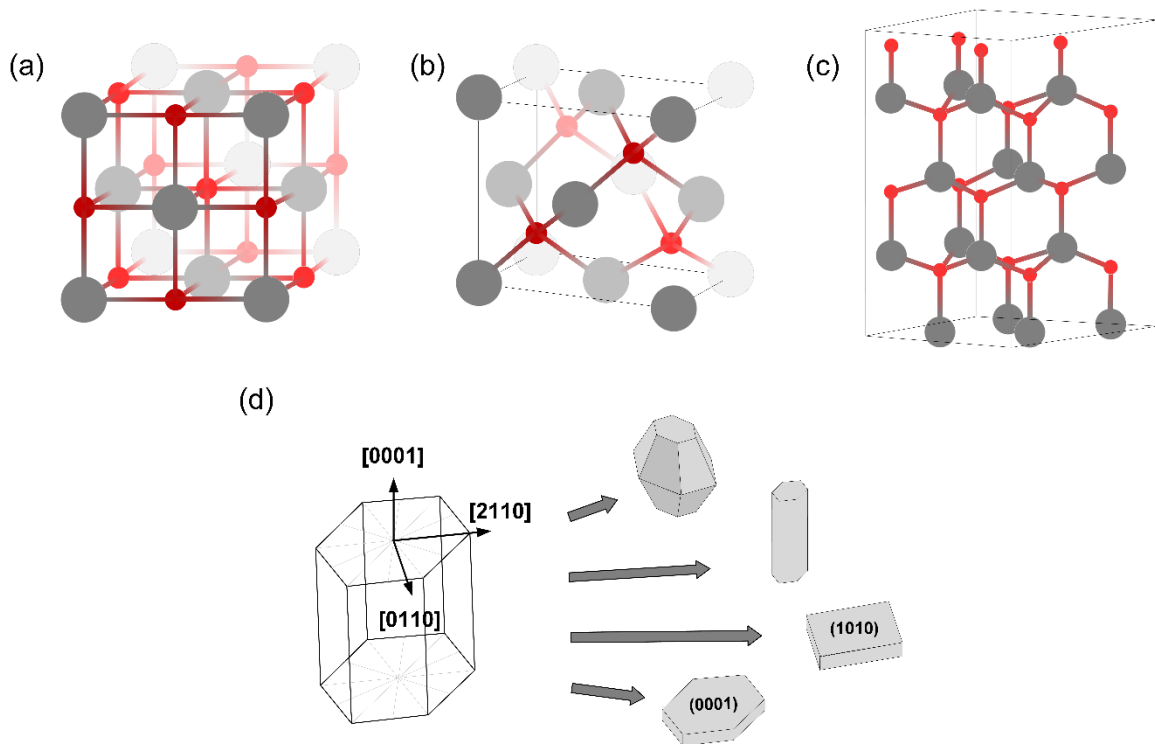
As a result of the conducted research, among the analyzed oxides, zinc oxide (ZnO-SA) was selected as the most effective in the cement composite, demonstrating the best antimicrobial properties. The use of magnetic stirring with the addition of a superplasticizer allowed for uniform distribution of the oxide throughout the composite. A successful method for preventing ZnO aggregation and agglomeration in the cement composite was its modification with lignin to produce the ZnO/lignin hybrid material (5:1), as well as using a deep eutectic solvent to obtain DES-ZnO product. The tested cement composites containing ZnO (ZnO-MM+S), ZnO/lignin (5:1), or DES-ZnO effectively inhibited the growth of microorganisms.

## 4. Wprowadzenie literaturowe

### 4.1. Tlenek cynku i jego właściwości

Tlenek cynku należy do materiałów o zróżnicowanych właściwościach chemicznych jak i fizycznych, co daje możliwość jego szerokiego zastosowania w różnych dziedzinach techniki. Charakteryzuje się wysoką stabilnością chemiczną, termiczną i mechaniczną oraz szerokim zakresem absorpcji promieniowania i fotostabilnością [1]. Swoje różnorodne właściwości tlenek cynku zawdzięcza morfologii, która bardzo często determinuje kierunek wykorzystania tego materiału, a na którą bezpośredni wpływ ma sposób i warunki jego syntezy. Wśród technik otrzymywania wyróżnić można metody: (i) fizyczne, (ii) chemiczne oraz (iii) biogenne. Do metod fizycznych należą: osadzanie za pomocą impulsowego lasera, rozpylanie magnetronowe, osadzanie elektrolityczne oraz odparowywanie wiązki elektronów. Do grupy technik syntezy chemicznej należą: metody hydrotermalne, solwotermalne, zol-żel, osadzanie z kąpeli chemicznej, mokre procesy chemiczne, piroliza natryskowa, metody mikroemulsyjne, jak i strąceniowe [2]. Do czynników wpływających na właściwości wytwarzanych nanocząstek tlenku cynku należą: pH mieszaniny reakcyjnej, temperatura syntezy i kalcynacji, czas prowadzenia reakcji, stężenie prekursorów, rodzaj rozpuszczalnika, stężenie środka powierzchniowo-czynnego i inne. To właśnie te aspekty mają kluczowy i bezpośredni wpływ na wielkość cząstek, morfologię, układ krystalograficzny i powierzchnię właściwą nanocząstek [3].

Tlenek cynku występuje w trzech formach polimorficznych, należą do nich odmiana sfalerytowa (blendy cynkowa, forma sześcienna), wurcytowa (forma heksagonalna) oraz halitu [4,5]. Struktura halitu jest rzadka i występuje jedynie sporadycznie, w przeciwieństwie do formy wurcytowej, która jest stabilna w szerokim zakresie temperatur i ciśnienia atmosferycznego, a tym samym, jest najbardziej rozpowszechniona. Zdolność wzrostu kryształu ZnO w różnych kierunkach skutkuje powstaniem różnorodnych struktur morfologicznych o charakterze jednowymiarowym (1D), dwuwymiarowym (2D) oraz trójwymiarowym (3D). Najważniejszą, a zarazem najliczniejszą grupę stanowią struktury 1D, wśród których warto przywołać: nanopręty, nanorurki, nanohelisy, nanoigły, nanoringi, nanodruty i nanopasy [5]. Na [rysunku 4.1](#) zaprezentowano schematycznie struktury krystaliczne ZnO oraz potencjalny kierunek wzrostu kryształów wurcytu, natomiast w [tabeli 4.1](#) zestawiono wybrane czynniki determinujące właściwości ZnO i ich efekty.

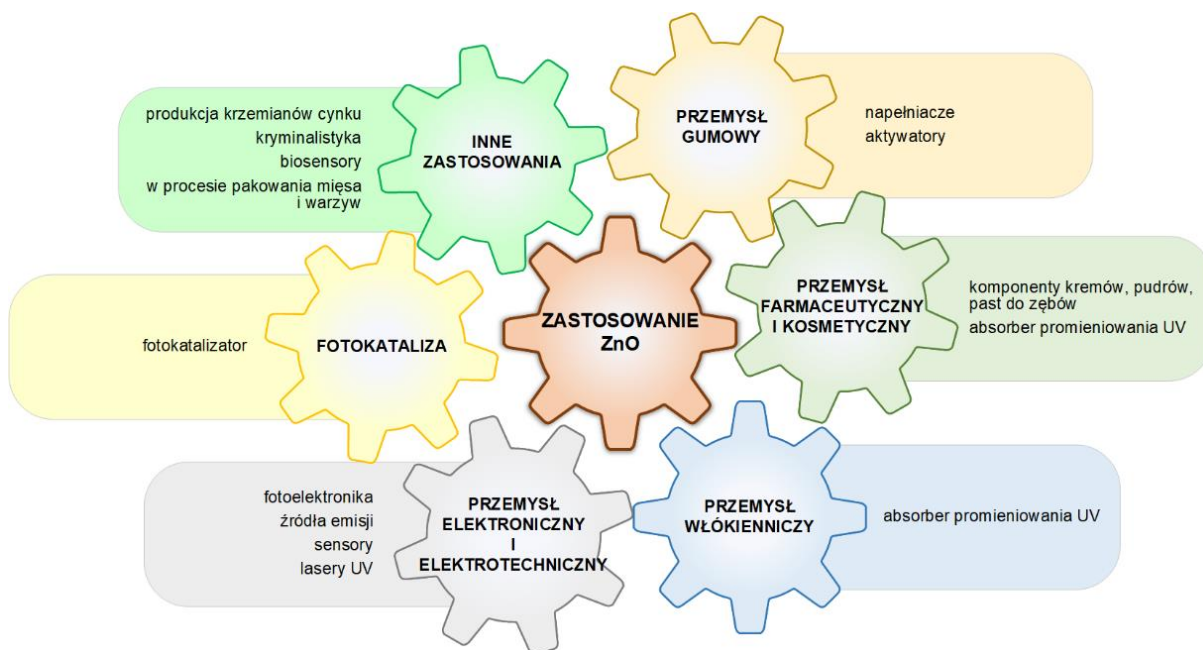


**Rysunek 4.1.** Struktury krystaliczne ZnO: a) halit, b) blenda cynkowa, c) wurcyt oraz d) potencjalny kierunek wzrostu struktur wurcytu, na podstawie [5]

Biorąc pod uwagę wiele unikalnych właściwości, jakimi charakteryzuje się tlenek cynku, nie stanowi zaskoczenia duże zainteresowanie naukowców, badaczy i technologów zastosowaniem tego materiału w przemyśle. Wybrany potencjał aplikacyjny ZnO przedstawiono na [rysunku 4.2](#), a jego wykorzystanie w budownictwie omówione zostanie w dalszych rozdziałach niniejszej pracy.

**Tabela 4.1.** Czynniki wpływające na finalne właściwości otrzymywanego tlenku cynku oraz efekty przez nie wywołane, na podstawie [3]

Czynnik	Efekt	
<b>pH reakcji</b>	pH < 7	Mało jonów OH <sup>-</sup> ; mniejsza wielkość kryształitów
	pH = 7	Równe stężenia jonów H <sup>+</sup> i OH <sup>-</sup> ; roztwór ma niewielki wpływ na powierzchnie międzyfazowe
	pH > 7	Wysoki poziom jonów OH <sup>-</sup> ; silne przyciąganie pomiędzy pozytywnie naładowanym jonem Zn <sup>+</sup> , a jonem OH <sup>-</sup> prowadzi do wzrostu krystalizacji i utworzenia mniejszej cząstki ZnO
<b>Temperatura reakcji</b>	Wielkość kryształitów ZnO rośnie wraz ze wzrostem temperatury syntezy; temperatura prowadzonej reakcji jest ściśle powiązana z metodą syntezy	
<b>Temperatura kalcynacji</b>	Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji wzrasta rozmiar kryształitów ZnO	
<b>Efekt prekursora</b>	Wybór soli cynku do syntezy ma niewielki wpływ na wielkość kryształitów, ale znacząco wpływa na morfologię	
<b>Czas reakcji</b>	Wielkość kryształitów wzrasta wraz ze wzrostem okresu zarodkowania	

**Rysunek 4.2.** Obszary zastosowań tlenku cynku, na podstawie [1,2,4]

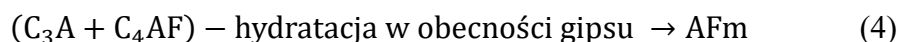
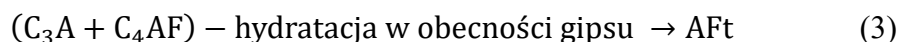
#### 4.2. Mechanizm działania tlenku cynku w matrycy cementowej

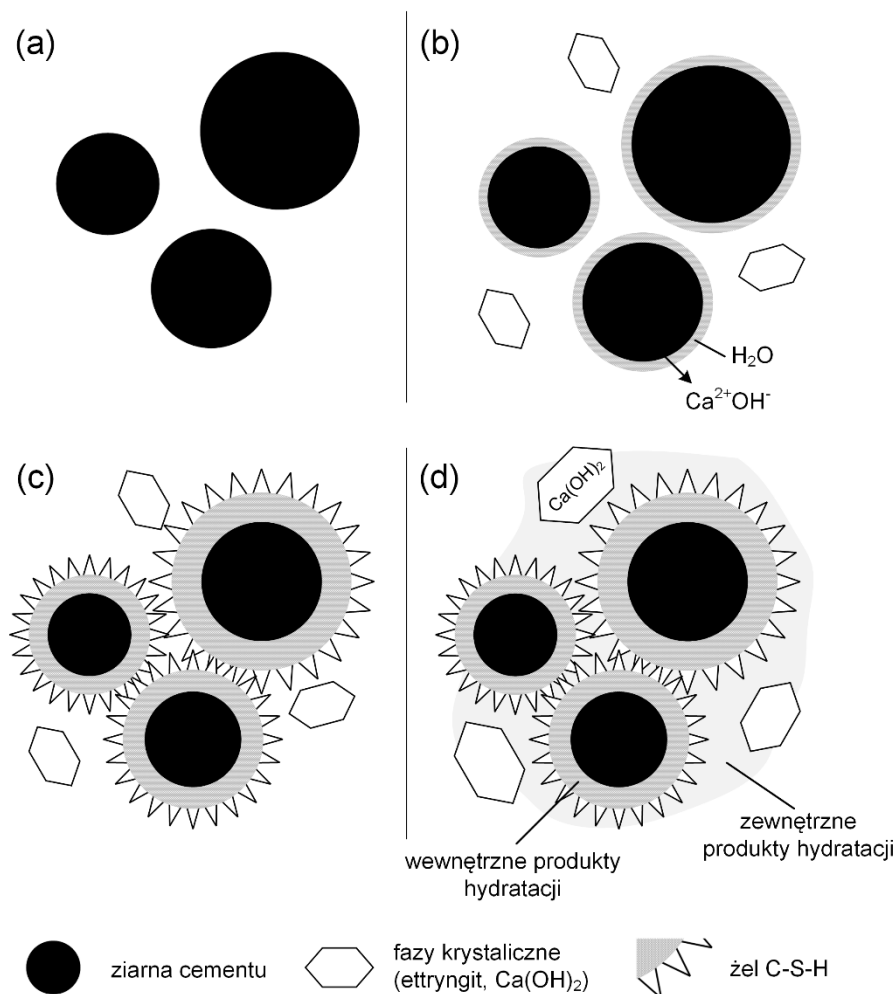
Mineralne materiały wiążące stosowane w budownictwie zazwyczaj są proszkami, które w połączeniu z wodą przechodzą szereg przemian, wskutek wiązania i twardnienia, efektem których jest powstanie litego materiału. Jednym z najczęściej stosowanych spoiw jest cement, który wiąże na skutek procesów chemicznych zachodzących w układzie cement-woda, zwanych hydratacją cementu [6]. Cementy charakteryzują się zróżnicowanym składem fazowym, w którym wyróżnia się cztery minerały klinkierowe (krzemian trójwapniowy (alit,  $C_3S$ ), glinian trójwapniowy ( $C_3A$ ), krzemian dwuwapniowy (belit,  $C_2S$ ) i glinożelazian wapniowy (brownmilleryt,  $C_4AF$ )) oraz regulator wiązania w postaci siarczanu(VI) wapnia. Dominującą rolę w procesie hydratacji odgrywiają reakcje krzemianów wapnia z wodą. To produkty tych przemian odpowiedzialne są za narastanie wytrzymałości według poniższych reakcji.



Reakcja (1) przebiega szybko w efekcie czego wytwarza się dużo wodorotlenku wapnia (CH), natomiast reakcja (2) przebiega wolno, w wyniku czego powstaje mało CH [6,7].

W odróżnieniu od krzemianów wapnia, fazy glinianowe i glinożelazianowe mają niewielki udział w narastaniu wytrzymałości, wpływając wyłącznie na początkowy proces wiązania i trwałość materiału. Faza glinożelazianowa w reakcji hydratacji z gipsem tworzy produkty oznaczone jako fazy AFt (trójsiarczanoglinianożelazian wapnia) i AFm (monosiarczanoglinianożelazian wapnia), które są odpowiednikami ettringitu i monosiarczanoglinianu wapnia. Początkowo reakcje te przebiegają schematycznie według reakcji (3), a w późniejszej fazie według reakcji (4) [6,7].

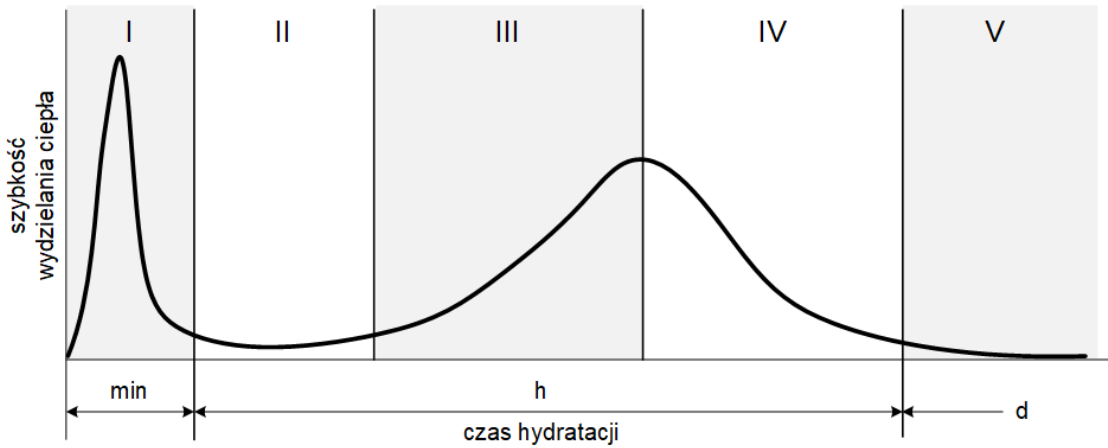




**Rysunek 4.3.** Schemat procesu wiązania i twardnienia spoiwa cementowego. Kolejno rysunki a, b, c oraz d prezentują postęp hydratacji, na podstawie [8]

Zachodzące podczas hydratacji wiązanie powoduje stopniowy zanik właściwości plastycznych zaczynu cementowego, natomiast twardnienie to czas, w którym spoiwo cementowe uzyskuje właściwości mechaniczne i użytkowe. Schemat procesu wiązania i twardnienia zaprezentowano na [ryśunku 4.3](#). Poszczególne składniki cementu podlegają procesom hydratacji z różną, zmienną w czasie szybkością, czemu towarzyszy zmiana objętości zaczynu i wydzielanie się znacznych ilości ciepła. Postęp hydratacji cementu jest możliwy do zmierzenia poprzez pomiar ilości i szybkości wydzielającego się ciepła. Do istotnych czynników mających wpływ na przebieg hydratacji należy zaliczyć: (i) skład fazowy klinkieru portlandzkiego użytego do wytworzenia cementu, (ii) rozdrobnienie cementu i jego powierzchnia właściwa, (iii) zawartość i rodzaj siarczanu(VI) wapnia w cemencie, (iv) zawartość, rodzaj i aktywność innych składników głównych w cemencie, (v) wskaźnik wodno-cementowy, (vi) zawartość i rodzaj domieszek chemicznych,

(vii) temperatura i sposób obróbki termicznej materiału [6,7]. Hydratacja cementu związana jest z jednostkowym efektem cieplnym wynoszącym około 250–400 kJ/kg, a ich przebieg jest podzielony na etapy, które schematycznie przedstawiono na [rysunku 4.4](#) [7].



**Rysunek 4.4.** Krzywa mikrokalorymetryczna obrazująca przebieg szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji cementu, gdzie h to czas hydratacji, d to dyfuzja, na podstawie [8]

Krzywa mikrokalorymetryczna cementu podzielona jest na pięć następujących okresów:

- (I) początek hydratacji, zwany okresem przedindukcyjnym,
- (II) okres indukcji (uśpienia),
- (III) okres rosnącej szybkości reakcji z wodą,
- (IV) okres malejącej szybkości wydzielania ciepła,
- (V) okres bardzo małej szybkości reakcji.

Każdy z okresów został omówiony w [tabeli 4.2](#).



**Tabela 4.2.** Charakterystyka etapów hydratacji wyszczególnionych na krzywej kalorymetrycznej, na podstawie [6]

<b>Okres</b>	<b>Proces</b>	<b>Charakterystyka zachodzącego procesu hydratacji</b>	<b>Zachodzące przemiany</b>	<b>Uwagi</b>
<b>Przedindukcyjny</b>	Chemisorpcja cząsteczek wody na powierzchni ziaren $C_3S$	Egzotermiczny, zachodzący z dużą szybkością	Stężenie jonów krzemianowych w fazie ciekłej osiąga maksimum, a następnie maleje i pozostaje tak przez cały czas hydratacji; stężenie $Ca^{2+}$ rośnie przez cały okres przedindukcyjny	Trwa nie dłużej niż kilka minut
<b>Indukcji (uśpienia)</b>	Pozorne zahamowanie reakcji	Bardzo mała ilość ciepła wymienianego z otoczeniem	Wolniejszy wzrost stężenia wodorotlenku wapnia w fazie ciekłej, ciągły wzrost kationów $Ca^{2+}$	Trwa do kilku godzin
<b>Poindukcyjny (przyspieszenie hydratacji)</b>	Wzrost szybkości reakcji $C_3S$ z wodą	Przyspieszenie wydzielania ciepła, maksimum szybkości hydratacji	Stężenie wodorotlenku wapnia osiąga maksimum; krystalizacja wodorotlenku wapnia; rozrost kryształów wodorotlenku wapnia	
<b>Zmniejszenia szybkości hydratacji</b>		Coraz mniejsze szybkości, mniejsza ilość wydzielanego ciepła	Spadek masy ortokrzemianu wapnia; hydratacja $C_3S$ kontrolowana przez szybkość przenikania wody	
<b>Wygaszania hydratacji</b>	Dyfuzja	Szybkość procesów i wydzielania ciepła spada	Procesy obejmują głębsze warstwy ziaren $C_3S$	Krzywa zbliża się asymptotycznie do osi czasu

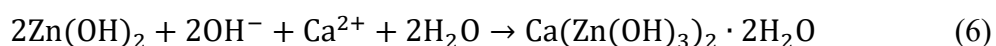
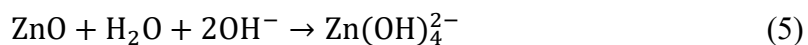
Za szczególnie ważny uznawany jest okres indukcyjny, w którym decydującą rolę podczas hydratacji krzemianów wapnia mają następujące procesy: (i) tworzenie trudno przepuszczalnej warstwy C-S-H na ziarnach substratów, która hamuje postęp reakcji; (ii) wytworzenie podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni krzemianów wapnia; (iii) zarodkowanie produktów reakcji  $C_3S$  i  $C_2S$  z wodą; (iv) zahamowanie reakcji  $C_3S$  i  $C_2S$  z wodą na skutek przesycenia kationami wapnia [6,9].

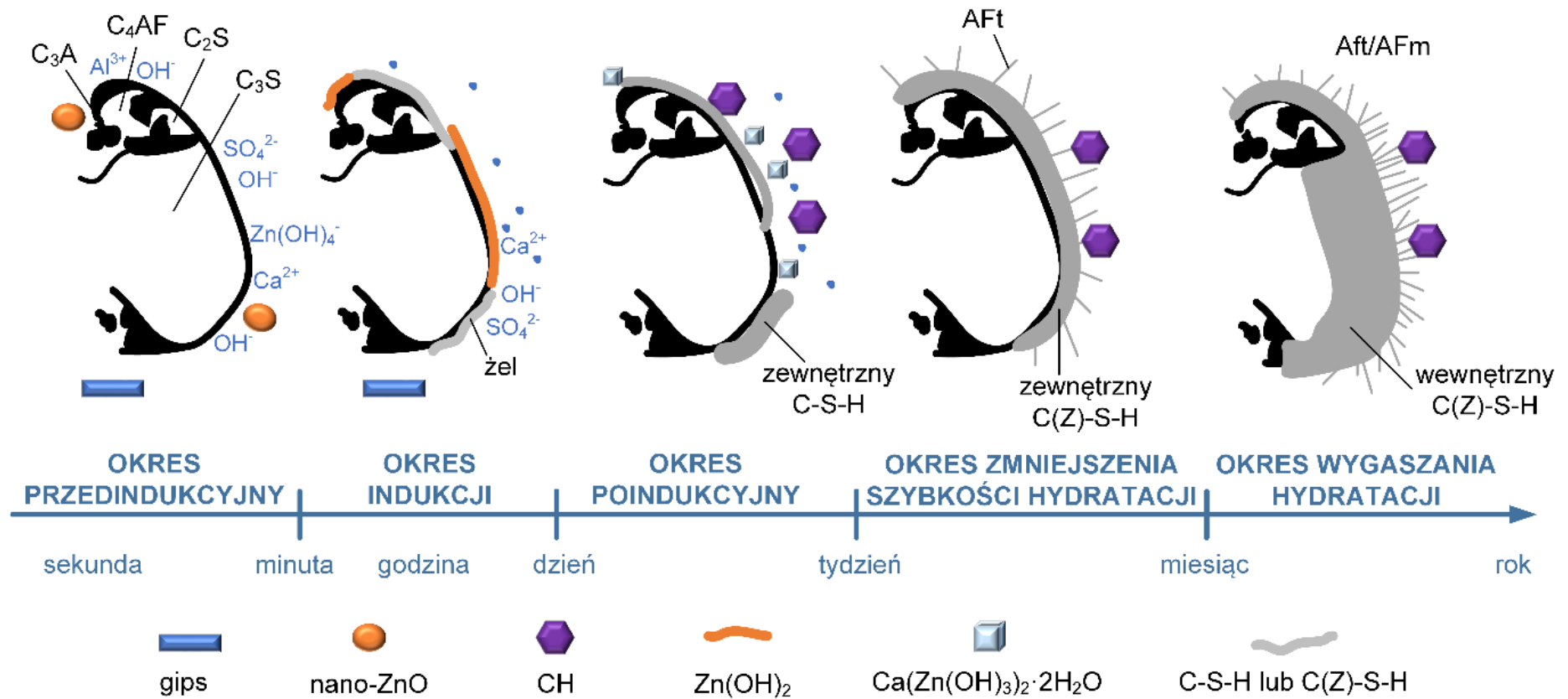
Wprowadzenie do cementu dodatkowych składników może prowadzić do zmian procesu hydratacji spoiwa cementowego. Jednym z takich dodatków jest tlenek cynku. W literaturze tlenek cynku znany jest ze swoich opóźniających właściwości wiązania spoiwa cementowego, co zostało wyszczególnione w wielu artykułach naukowych [10–15]. Hocaoglu w swoich badaniach [15] zastosował tlenek cynku w ilości 0; 0,25; 0,50; 0,75 oraz 1% wag. i wykazał, że wraz ze wzrostem zawartości tlenku cynku w matrycy cementowej spada ciepło hydratacji, tym samym opóźniając cały proces wiązania cementu. Do podobnych wniosków w swoich badaniach doszedł Li ze współpracownikami [13], który również wykazał opóźniające działanie tlenku cynku już dla niewielkich ilości tego materiału (0,1 oraz 0,2% wag.). Liu ze współpracownikami [10] przeprowadził badania dla 0; 0,05, 0,1 oraz 0,2% wag.  $ZnO$ , które również potwierdziły opóźniający charakter domieszki tlenku cynku, który może być związany z tworzeniem warstwy krystalicznej na powierzchni produktów hydratacji. Wprowadzenie tlenku cynku spowalnia hydratację faz  $C_3S$  i  $C_2S$  oraz wydłuża okres indukcji, który w kolejnym etapie, opóźnia czas wiązania.

Dyskusję nad hydratacją zaczynów zawierających  $ZnO$  przeprowadzili także autorzy pracy [13]. Analizując krzywe przepływu ciepła, wyznaczone techniką kalorymetrii miareczkowania izotermicznego, zauważyli dwa piki – pierwszy, który przypisali ciepłu rozpuszczania siarczanów, glinianów i fazy  $C_3S$  oraz drugi – odpowiadający tworzącym się produktom hydratacji, takim jak: faza C-S-H, portlandyt czy ettryngit. Szczegółową analizę wpływu  $ZnO$  na proces hydratacji alitu przeprowadzili w swojej pracy Li i Scrivener [16] dodając 1 i 3% wag. domieszki tlenku. Wykazali oni, że obecność  $ZnO$  zmieniła wzrost pojedynczych igieł C-S-H i skupisk igieł. Ponadto, wnioskowali, że: (i) tworzyły się dłuższe skupiska igieł; (ii) zmienił się sposób formowania igieł poprzez formowanie skupisk poza ziarnami; (iii) wzrost zawartości cynku w alicie miał większy wpływ na wzrost fazy C-S-H. Schematycznie proces wiązania spoiwa cementowego z domieszką nanotlenku cynku przedstawiono na [rys. 4.5](#) [13,17].

Sam mechanizm hydratacji zaczynu cementowego w obecności tlenku cynku można opisać od pierwszych minut, aż po kilku tygodniowy okres po rozpoczęciu wiązania.

W pierwszych minutach hydratacji  $C_3A$ ,  $C_3S$  oraz gips po kontakcie z wodą zaczynają się rozpuszczać. Stężenie jonów i pH zaczynu wzrasta, podobnie jak rozpuszczanie i ciepło hydratacji, dążąc do pierwszego piku wywołanego egzotermicznymi reakcjami. Kiedy pH roztworu przekroczy wartość 11,8, nano-ZnO zaczyna dysocjować. Po 10 minutach hydratacji wytrąca się bogaty w glin żel, natomiast w obszarze obfitym w grupy -OH powstaje warstwa  $Zn(OH)_2$  pokrywająca powierzchnię  $C_3S$  i  $C_3A$  (równanie 5). Efektem tego jest spadek pH i stężenia jonów, co utrudnia migrację jonów, wydłużając czas wiązania i okres indukcji. Po upływie kilku dni hydratacji (w zależności od ilości domieszki ZnO), klinkier nieustannie, ale powolnie reaguje i hydratyzuje. Stężenie  $Ca^{2+}$  i  $OH^-$  wzrasta aż osiągnie wartości graniczne i powstanie związek  $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O$  (równanie 6), który doprowadzi do rozpadu warstwy  $Zn(OH)_2$  przyspieszając rozpuszczanie i hydratację cementu. Wzrost szybkości hydratacji związany jest również z formowaniem wierzchnich produktów C-S-H na fazie Aft, pozostawiając przestrzeń pomiędzy powłoką, a powierzchnią cząstek. Na tym etapie następuje intensywny wzrost wytrzymałości na ściskanie i formowanie struktury porów w zaczynie. Z upływem czasu, produkty C-S-H wypełniają przestrzenie między cząstkami co skutkuje zagęszczeniem struktury spoiwa cementowego. Wprowadzony w matrycę cynk zostaje niejako wbudowany w strukturę C-S-H i łączy się z czworościanem krzemowym C-S-H [13].





**Rysunek 4.5.** Mechanizm hydratacji zaczynu cementowego w obecności cząstek nano-ZnO, na podstawie [13]

### 4.3. Specjalne właściwości tlenku cynku i potencjalne zastosowanie w sektorze materiałów budowlanych

#### 4.3.1. Wprowadzenie

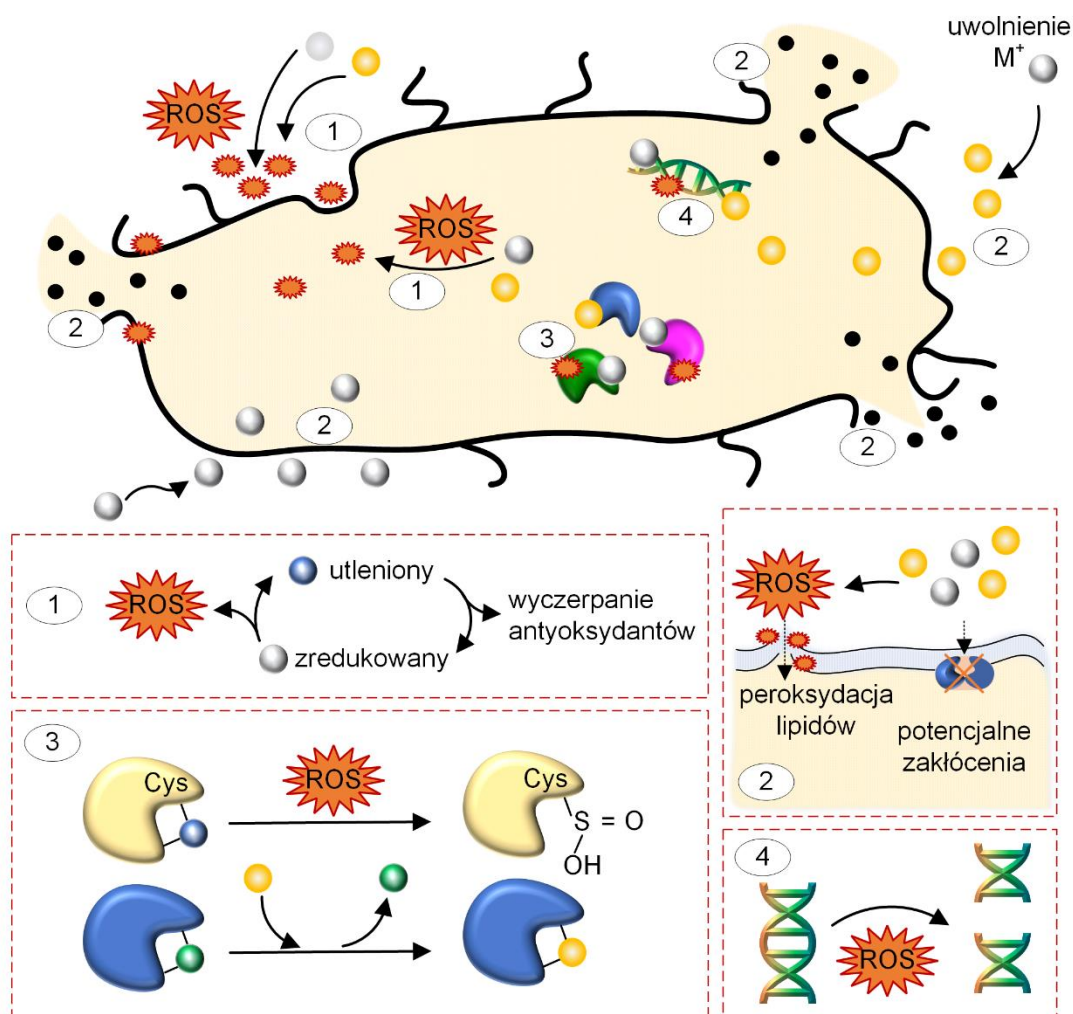
Rozwój szeroko rozumianych materiałów budowlanych związany jest nie tylko ze zdefiniowanymi technologiami ich otrzymywania i wykorzystania, ale również coraz częściej zmierza do zorientowanych/kwalifikowanych/preferencyjnych zastosowań, przez co materiałom nadaje się nowe, unikalne funkcjonalności. Do specjalnych właściwości materiałów budowlanych można zaliczyć właściwości: fotokatalityczne [18–22], antybakteryjne [23–30], przewodności termicznej [31–33], antysmogowe [34] czy samoczyszczące [18,35–38]. Spośród wyróżnionych tlenek cynku najczęściej stosowany jest jako materiał nadający właściwości antybakteryjne [39–43] i fotokatalityczne [19,42,44–46]. Stąd aspekty te zostaną scharakteryzowane nieco szerzej w niniejszym rozdziale.

#### 4.3.2. Właściwości antybakteryjne

Biodeterioracja stanowi jedną z przyczyn degradacji materiałów budowlanych i może znacząco wpływać na wznoszone obiekty, zwłaszcza obiekty użyteczności publicznej, takie jak: szpitale, laboratoria farmaceutyczne, urzędy, szkoły, obiekty zabytkowe. Temat ten zyskał szczególne zainteresowanie w ostatnich latach, kiedy pandemia COVID-19 stworzyła konieczność wydzielenia w budynkach specjalnych stref czystych i zanieczyszczonych, co okazało się wielkim wyzwaniem. Sytuacja ta zwróciła dodatkową uwagę na działania badawcze podejmowane przez liczne ośrodki naukowe od ponad 20 lat, ale wciąż niezaimplementowane, a związane z wykorzystaniem nanocząstek metali i tlenków metali w przeciwdziałaniu namnażaniu i rozwojowi mikroorganizmów w materiałach budowlanych.

Działanie antybakteryjne ZnO, w stosunku do licznych szczepów bakterii odbywa się według różnych mechanizmów, m.in. poprzez: wytwarzanie reaktywnych form tlenu (ROS – ang. *reactive oxygen species*), uwalnianie jonów cynku czy mechaniczne naruszenie błony komórki prowadzące do jej dezaktywacji. Za istotne parametry, mające wpływ na działanie antybakteryjne tlenku, uznaje się stężenie cząstek, ich wielkość oraz morfologię [28]. Wykazywana dla ZnO dobra stabilność fotochemiczna, superhydrofobowość oraz zdolność do utleniania stanowią korzystne warunki do skuteczniejszej aktywności

przeciwdrobnoustrojowej tlenku cynku. Dzięki właściwościom fotokatalitycznym, pod wpływem promieniowania słonecznego w środowisku wodnym, generowana jest para elektron-dziura, która wytwarza reaktywne formy tlenu i prowadzi do dezaktywacji drobnoustrojów, co schematycznie przedstawiono na [rysunku 4.6](#). Dodatkowo wysoka stabilność chemiczna w środowisku kwaśnym i zasadowym, bezpieczeństwo biologiczne, nietoksyczność oraz, co ważne w przemyśle budowlanym, niski koszt produkcji, czynią tlenek cynku atrakcyjnym modyfikatorem materiałów budowlanych poprawiającym właściwości hydrofobowe, antybakteryjne i samoczyszczące [45].



**Rysunek 4.6.** Schemat antybakteryjnego działania jonów metali oraz nanocząstek. Punkty 1-4 oznaczają odpowiednio: (1) produkcję zewnątrz- i wewnątrzkomórkowych ROS, (2) interakcja ROS i nanocząstek ze ścianą komórkową, (3) oraz (4) interakcja z DNA komórki oraz białkami, na podstawie [47]

Do najczęściej występujących mikroorganizmów mających wpływ na budynki i materiały budowlane można zaliczyć *Aureobasidium pullulans*, *Aspergillus niger*,

*Aspergillus terreus*, *Bacillus subtilis*, *Cladosporium cladosporioides*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium ochrochloron* oraz *Trichoderma viride*. Grupa badaczy, pod kierunkiem Kumar, przeprowadziła badania, w których sprawdzono wpływ takich nanocząstek, jak: ZnO, TiO<sub>2</sub> oraz SiO<sub>2</sub> przeciwko tym mikroorganizmom i dla 0,01-0,25% zawiesiny tlenku cynku (średnia wielkość cząstek: 2–7 nm) wykazano skuteczniejsze działanie przeciwdrobnoustrojowe, w porównaniu z TiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub>. Dodatkowo, dowiedziono, że ZnO zachowuje swoją aktywność biologiczną również w ciemności. Tlenek cynku charakteryzuje się także większą podatnością fotoniczną i skuteczniejszym działaniem w zmiennym środowisku. Dodatkowo, podobnie jak TiO<sub>2</sub>, wykazuje skuteczność w degradacji NO<sub>x</sub> w różnych warunkach środowiskowych [14]. Krótkie porównanie oddziaływania tlenku cynku i ditlenku tytanu względem wybranych, najczęściej badanych bakterii zestawiono w tabeli 4.3.

**Tabela 4.3.** Porównanie działania tlenku cynku i ditlenku tytanu względem wybranych drobnoustrojów, na podstawie [39,48]

Drobnoustroje	Rodzaj	Działanie ZnO	Działanie TiO <sub>2</sub>
<i>Escherichia coli</i>	Bakteria Gram-ujemna	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bakteria Gram-ujemna	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Staphylococcus aureus</i>	Bakteria Gram-dodatnia	+	+
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	Bakteria Gram-dodatnia	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Bacillus subtilis</i>	Bakteria Gram-dodatnia	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Aspergillus niger</i>	Grzyb	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Aspergillus terreus</i>	Grzyb	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Aureobasidium pullulans</i>	Grzyb	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Grzyb	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Penicillium ochrochloron</i>	Grzyb	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Trichoderma viride</i>	Grzyb	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO
<i>Paecilomyces variotii</i>	Grzyb	+	Mniejsze w porównaniu do ZnO

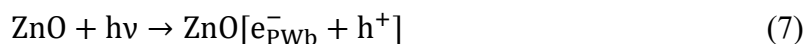
### 4.3.3. Właściwości fotokatalityczne

Wychodząc naprzeciw potrzebom związanym z niwelowaniem problemów i skutków szkodliwych zanieczyszczeń powietrza projektuje się nowe techniki oraz materiały charakteryzujące się dużym potencjałem, umożliwiając degradację substancji zanieczyszczających powietrze. Nawierzchnie miejskie mają dużą zdolność fotodegradacji  $\text{NO}_x$ , a betonowy chodnik, położony blisko ruchomych źródeł zanieczyszczeń, łatwo dostępny dla promieniowania słonecznego, jest idealnym nośnikiem materiałów fotokatalitycznych [49].

Porównując efektywność fotokatalityczną  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  Senffl ze współpracownikami [50], stosując metodę degradacji barwnika organicznego – błękitu metylenowego, wykazali, że przy jednakowym stężeniu 5 mg/L nano- $\text{TiO}_2$  uzyskał najlepsze wyniki, niszcząc cały barwnik po 2 godz. naświetlania promieniowaniem UV. W przypadku mikrometrycznego tlenku cynku uzyskano wydajność procesu fotokatalitycznego na poziomie 95% po 7 godz. naświetlania. Z kolei badania przeprowadzone przez Loh ze współpracownikami [46] na czterech zawartościach 0,5; 1,0; 1,5 oraz 3,0% zarówno  $\text{TiO}_2$ , jak i  $\text{ZnO}$  względem degradacji barwnika błękitu metylenowego z płytek gipsowych wykazały całkowitą dekoloryzację barwnika w obecności  $\text{ZnO}$  po 9 godz., natomiast dla  $\text{TiO}_2$  zaawansowaną, ale nie całkowitą dekoloryzację. Porównanie aktywności fotokatalitycznej tych dwóch tlenków przeprowadził również Amor ze współpracownikami [51], który zbadał betony wysokich wytrzymałości zawierające 1, 2 oraz 3%  $\text{TiO}_2$  oraz 0,34; 0,67 oraz 1%  $\text{ZnO}$ . Pomiar aktywności fotokatalitycznej odbył się na podstawie skuteczności w usuwaniu  $\text{NO}_x$  oraz odbarwieniu Rodaminy B pod wpływem promieniowania UV. Uzyskane wyniki badań dowiodły wyższej skuteczności  $\text{TiO}_2$  w usuwaniu  $\text{NO}_x$ , zwłaszcza zwiększając ilość  $\text{TiO}_2$ . Próbki zawierające  $\text{ZnO}$  nie charakteryzowały się tak skutecznym usuwaniem  $\text{NO}_x$ , ale skuteczność usuwania Rodaminy B była porównywalna w obu przypadkach. Aldeen ze współpracownikami [52] zsyntezowali  $\text{ZnO}$  korzystając z zielonej chemicznej syntezy (podejście biosyntetyczne) oraz ekstraktu z liści palmy, który dzięki obecności związków bioaktywnych, poprzez różne procesy utleniania, ma zdolność redukcji jonów metali do nanocząstek metali. Dla otrzymanego materiału przeprowadzono ocenę właściwości fotokatalitycznych na podstawie pomiaru degradacji barwnika błękitu metylenowego, która przebiegła z 89-proc. skutecznością w czasie 105 minut pod wpływem promieniowania UV. Co godne przywołania, autorzy tej pracy podjęli się wykorzystując zachodzące reakcje chemiczne, opisu procesu odbarwiania barwnika w obecności tlenek cynku.  $\text{ZnO}$  jako



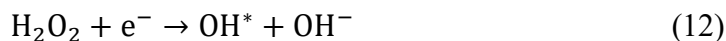
półprzewodnik charakteryzuje się właściwościami fotokatalitycznymi, które związane są ze zdolnością do wytwarzania par elektron/dziura pod wpływem promieniowania UV. Elektrony przechodząc z pasma walencyjnego (PWl) do pasma przewodnictwa (PWb) pozostawiają dziury (równanie 7).



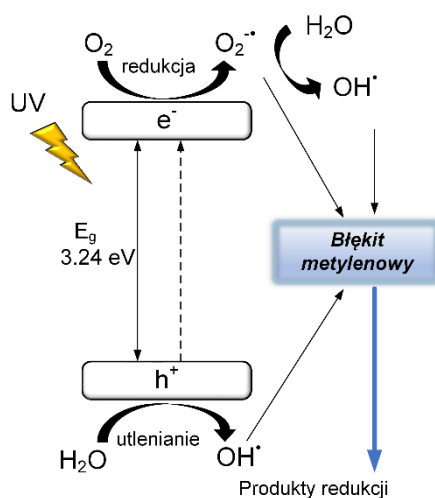
Elektrony wzbudzone obecne w pasmie wzbudzenia reagują z tlenkiem zaadsorbowanym na powierzchni ZnO (równanie 8), a wytworzone rodniki tlenkowe  $\text{O}_2^{\cdot-}$  w wyniku reakcji z jonami wodorowymi wytwarzają  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reakcje 9-11).



Wytworzony w ten sposób  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaguje z elektronami walencyjnymi  $e^-$  tworząc aktywne rodniki (równanie 12). Wolne rodniki  $\text{OH}^{\cdot}$  tworzą się również na skutek oddziaływań barwnika z dziurami powstałymi w pasmie walencyjnym ( $h^+_{\text{PWl}}$ ) lub reakcji utleniania wody i grup  $\text{OH}^-$  (równanie 13-14) [52].



Schematycznie proces ten został przedstawiony na [rysunku 4.7](#).



**Rysunek 4.7.** Mechanizm degradacji barwnika (błękit metylenowy) w obecności cząstek ZnO, na podstawie [52]

#### 4.4. Sposoby rozproszenia nanodomieszek i nanododatków w matrycy cementowej

W ostatnim czasie znaczenia nabrały badania nad inteligentnymi kompozytami cementowymi na bazie cementu portlandzkiego wytworzonymi poprzez wprowadzenie różnych tlenków i nanocząstek metali w strukturę kompozytu [53]. Do nadania inteligentnych właściwości stosowane są takie cząstki, jak:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , włókna węglowe, tlenek grafenu (GO),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  lub  $\text{Cu}$  czy  $\text{Ag}$  [28,46,54–62]. Wprowadzenie nanocząstek daje w efekcie przyspieszenie procesu hydratacji cementu (tworzenie żelu C-S-H) oraz wypełnienie szczelin i porów w strukturze kompozytu cementowego [53]. Wytworzone z udziałem nanomateriałów kompozyty wykazują właściwości fotokatalityczne, przeciwdrobnoustrojowe, piezoelektryczne czy termiczne [18,19,31,46,53,63–69]. Dodatkowo, mogą stanowić skuteczne narzędzie do degradacji barwników, kontroli zanieczyszczeń powietrza i/lub wody, np. usuwania  $\text{NO}_x$  [37,70–74]. Stosowane nanomateriały można bezpośrednio wprowadzić do matrycy cementowej, bez konieczności przeprowadzania dodatkowej modyfikacji powierzchni, a najistotniejszym warunkiem jest zachowanie podstawowych właściwości wytrzymałości mechanicznej [53]. Głównym problemem związanym z wprowadzaniem nanodomieszek i nanododatków jest efektywność ich rozproszenia w matrycy cementowej. Stosowane nanomodifikatory wprowadzane są najczęściej do suchych składników w postaci wodnej dyspersji. Cząstki te, na skutek działających sił van der Waalsa, mają tendencję do aglomeracji, utrudniając uzyskanie jednorodnie rozproszonej mieszaniny po wprowadzeniu ich do kompozytu cementowego, co może skutkować powstaniem słabych stref o zwiększonej porowatości, prowadząc jednocześnie do pogorszenia właściwości mechanicznych. Dlatego też, problem dyspersji nanocząstek w matrycy cementowej jest jednym z ważniejszych zagadnień współczesnych badaczy [75–77].

Niejednorodne rozmieszczenie nanocząstek, spowodowane ich aglomeracją, prowadzi do mniejszej reaktywności cząstek, powstania osłabionych obszarów, a tym samym utrudnia wytworzenie kompozytu o wysokiej wytrzymałości [78]. Poza uwzględnieniem działania sił van der Waalsa na zjawisko agregacji i aglomeracji cząstek mogą mieć wpływ również procesy i obecność jonów podczas hydratacji spoiwa. Stężenia jonów, takich jak jony sodu, potasu, wapnia, glinu, krzemianowe, siarczanowe czy wodorotlenowe zmieniają się w trakcie procesu hydratacji. W pierwszych godzinach zachodzących przemian stężenia jonów wapnia, siarczanowych i wodorotlenowych

pozostają niezmienione, jednak po upływie 6 do 24 godz. jony wapnia i siarczanowe zanikają, natomiast stężenie jonów wodorotlenowych, krzemowych i glinowych wzrasta. Zachodzące procesy, zależne również od obecności superplastyfikatora, który może wpłynąć na wzrost stężenia jonów sodu czy wodorotlenowych, prowadzą do zmian ilościowych poszczególnych składników. Trudno jednoznacznie ocenić wpływ tych zmian na relacje pomiędzy składnikami, nie można jednak wykluczyć, że jony wapniowe, zwłaszcza w obecności krzemionki mają wpływ na agregację i aglomerację nanocząstek. Zjawisko agregacji zależy również od wzrostu pH, czego konsekwencją jest spadek potencjału elektrokinetycznego nanocząstek. Prowadzi to do interakcji między cząstkami, a dalej do reaglomeracji [75,79–82].

Badacze wykorzystują różne metody wprowadzania nanocząstek do matrycy cementowej, są to m.in.: (i) dodanie w postaci proszku, (ii) wstępna dyspersja proszku w wodzie przy zastosowaniu ultradźwięków z dodatkiem lub bez chemicznego czynnika dyspergującego, (iii) wykorzystanie nanomodifikatora w postaci zawiesiny w środowisku wodnym, (iv) dodatek surfaktantu, (v) modyfikacja powierzchni, (vi) wytworzenie materiałów hybrydowych, gdzie wykorzystano synergiczny efekt prekursorów, (vii) wytworzenie nanomateriałów w postaci struktur rdzeń/powłoka (ang. *core/shell*), np. osadzając nano-SiO<sub>2</sub> na nano-TiO<sub>2</sub> uzyskując TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>, zapobiegając aglomeracji TiO<sub>2</sub>, (viii) nanotechnologia wzrostu *in situ*, umożliwiająca równomierne rozproszenie nanomateriałów, (ix) mielenie cementu portlandzkiego z tlenkiem grafenu i gipsem w młynie planetarnym [58,83,84].

Mimo licznych rozwiązań mających na celu zapobieganie agregacji i aglomeracji badacze wciąż poszukują tego odpowiedniego, który umożliwi osiągnięcie maksymalnie efektywnego procesu, przy ograniczeniu wad i niedoskonałości do minimum. Istotne jest zatem odpowiednie poznanie stosowanego nanomateriału poprzez przeprowadzenie charakterystyki fizykochemicznej wraz z przemyślanym doborem metody wprowadzenia go do matrycy cementowej, biorąc pod uwagę wszelkie zalety i ograniczenia stosowanych rozwiązań.

## 5. Motywacja

Zintensyfikowana w ostatnich latach potrzeba badań i charakterystyki materiałów budowlanych coraz częściej wiąże się z odpowiednią ich selekcją, jak również z rosnącym zapotrzebowaniem rynku na produkty o określonej wydajności użytkowej i funkcjonalności oraz precyzyjnie zaprojektowanych właściwościach. Badania prowadzone w ciągu ostatnich kilkunastu lat w zakresie kompozytów cementowych modyfikowanych nanododatkami dotyczyły głównie właściwości mechanicznych i fotokatalitycznych. Wśród nich niewiele prac poświęcono tematyce przeciwdziałania korozji kompozytów cementowych wywołanej przez drobnoustroje i roli nanododatków w zwiększaniu odporności materiałów na działanie zewnętrznych mikroorganizmów. Stwardniały kompozyt cementowy narażony jest na działanie bakterii, grzybów, alg i porostów, które uwalniając niszczące metabolity prowadzą do stopniowego uszkodzenia mikrostruktury spoiwa cementowego i obniżenia pH matrycy cementowej inicjując wzrost mikroorganizmów.

Jedną z metod, która pozwoliłaby otrzymywać kompozyty cementowe o zdefiniowanych właściwościach w całej ich objętości, a dodatkowo ograniczyć rozwój mikroorganizmów jest zastosowanie domieszki w postaci nanotlenku o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych oraz właściwe jego rozproszenie w strukturze kompozytu. Z drugiej strony, towarzyszący nano- i mikrocząstkom problem agregacji i aglomeracji może negatywnie wpływać na parametry mechaniczne i trwałość finalnego produktu. Związane jest to z tworzeniem się stref niskiej wytrzymałości będących wynikiem powstających skupisk nanocząstek. Z kolei równomierne rozmieszczenie nanocząstek prowadzi do procesów hydratacji w całej objętości kompozytu, zachodzących intensywniej, z większą wydajnością. W efekcie powstaje kompozyt o wysokiej wytrzymałości i szczelnej strukturze, bardziej odporny na działanie środowiska zewnętrznego.

Dlatego tak ważnym zagadnieniem jest odpowiednie rozproszenie nanododatków i nanodomieszek w matrycy cementowej. Sprzyja to nie tylko poprawie właściwości przeciwdrobnoustrojowych, ale również mechanicznych, fotokatalitycznych, ściernalnych, przewodnictwa czy innych funkcjonalności, w zależności od zastosowanej domieszki.

## 6. Cel i zakres pracy

Nadrzędnym celem realizowanych badań było wytworzenie kompozytów cementowych domieszkowanych tlenkiem cynku i materiałami z udziałem ZnO o zdefiniowanych właściwościach mechanicznych, trwałościowych i przeciwdrobnoustrojowych. Realizowana tematyka badawcza ma charakter interdyscyplinarny, obejmujący zagadnienia związane z budownictwem oraz inżynierią materiałową.

Przeprowadzone studium literaturowe w zakresie modyfikacji kompozytów cementowych tlenkiem cynku, ocena różnych metod jego syntezy, a także ilości wprowadzanej domieszki w matrycę cementową, wpłynęły na postawienie dwóch tez badawczych:

- (i) rodzaj zastosowanego tlenku cynku, jego struktura, morfologia oraz układ krystalograficzny wpływają na jego zachowanie w matrycy cementowej,
- (ii) sposób mieszania i wprowadzenia domieszki ma decydujący wpływ na jej rozproszenie i finalne właściwości wytworzonych kompozytów cementowych.

W celu uzyskania potwierdzenia dla postawionych tez badawczych przeprowadzono szereg analiz z wykorzystaniem różnorodnych metod badawczych i technik pomiarowych, które podzielono na następujące etapy:

- (i) ocena wpływu różnych tlenków cynku (form komercyjnych i otrzymanych samodzielnie) na właściwości kompozytu cementowego:
  - określenie podstawowych parametrów fizykochemicznych zastosowanych tlenków oraz ich właściwości przeciwdrobnoustrojowych,
  - analiza i dobór najkorzystniejszej ilości domieszki w celu zastosowania w kompozytach cementowych,
  - ocena wytworzonych kompozytów w aspekcie właściwości fizykomechanicznych oraz przeciwdrobnoustrojowych;
- (ii) ocena różnych metod wprowadzenia tlenku cynku do zaprawy cementowej w celu zapobiegania agregacji i aglomeracji domieszki:
  - zastosowanie różnych metod wprowadzania domieszki i porównanie tychże układów zawierających dodatkowo superplastyfikator,

- przeprowadzenie badań właściwości mechanicznych, przeciwdrobnoustrojowych oraz analizy rozkładu porów w kompozycie, w celu wybrania najkorzystniejszej metody wprowadzenia domieszki;
- (iii) przeprowadzenie modyfikacji tlenku cynku mającej na celu zapobieganie agregacji i aglomeracji w matrycy cementowej:
- wytworzenie oraz charakterystyka materiałów hybrydowych z udziałem ligniny,
  - opracowanie układów z udziałem rozpuszczalnika głęboko eutektycznego z wbudowanym w jego strukturę tlenkiem cynku wraz z oceną ich właściwości.

## 7. Wykaz artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

### A1.

**Klapiszewska I.**, Ławniczak Ł., Parus A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Zinc oxide as a functional admixture to cement composites*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 58 (2022) 145565. IF = 1,5; MNiSW = 70

### A2.

**Klapiszewska I.**, Kubiak A., Parus A., Janczarek M., Ślosarczyk A., *The in-situ hydrothermal and microwave syntheses of zinc oxides for functional cement composites*, Materials 15 (2022) 1069. IF = 3,1; MNiSW = 140

### A3.

**Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., *Wpływ różnych form tlenku cynku na wczesną hydratację oraz właściwości mechaniczne i antybakteryjne kompozytów cementowych*, w: *Monografie Technologii Betonu*, redakcja – prof. Jana Deja, dr inż. Bożena Środa, Paulina Gos, Grzegorz Krechowicki, Dariusz Konieczny i Zbigniew Pilch, wydawca – Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2023, str. 703-714, ISBN: 978-83-61331-47-6

### A4.

**Klapiszewska I.**, Balicki S., Wilk K.A., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Statistical approach to the production of cement composites doped with ZnO and ZnO-based materials*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 59 (2023) 168352. IF = 1,5; MNiSW = 70

### A5.

**Klapiszewska I.**, Ławniczak Ł., Balicki S., Gapiński B., Wieczorowski M., Wilk K.A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites*, Journal of Materials Research and Technology 24 (2023) 2239-2264. IF = 6,2; MNiSW = 100

### A6.

**Klapiszewska I.**, Parus A., Ławniczak Ł., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and ZnO–SiO<sub>2</sub>/lignin hybrid admixtures*, Cement and Concrete Composites 124 (2021) 104250. IF = 10,8; MNiSW = 200

### A7.

**Klapiszewska I.**, Latos P., Parus A., Balicki S., Lodowski P., Wilk K.A., Jesionowski T., Chrobok A., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *New insights into sustainable cementitious composites doped with a hybrid system based on zinc oxide and a designable deep eutectic solvent*, Journal of Materials Research and Technology 27 (2023) 542-563. IF = 6,2; MNiSW = 100

## 8. Osiągnięcia badawcze na podstawie opublikowanych prac

### 8.1. Wprowadzenie

Przeprowadzone badania i uzyskane na ich podstawie rezultaty pozwoliły na zweryfikowanie postawionych tez pracy, a także realizację zamierzonego celu. W rozdziale tym omówiono najważniejsze i najbardziej znaczące efekty badań w oparciu o siedem opublikowanych prac stanowiących cykl tematycznie powiązanych artykułów naukowych (A1 – A7).

Pierwsza z postawionych tez badawczych dotyczy wpływu rodzaju, struktury, morfologii oraz układu krystalograficznego tlenku cynku na finalne parametry kompozytów cementowych. Dlatego też, w pracach A1 – A4 scharakteryzowano i wprowadzono do matrycy cementowej różne tlenki cynku – komercyjnie dostępne oraz syntezowane samodzielnie dwoma metodami: hydrotermalną i mikrofalową. Tlenki różniły się wielkością cząstek, powierzchnią właściwą oraz aktywnością przeciwdrobnoustrojową. Każdy z tlenków został wykorzystany jako domieszka do kompozytów cementowych, a ocenie poddano ich wpływ na parametry świeżej zaprawy (początek czasu wiązania, wielkość rozplywu), jak i stwardniałej zaprawy (właściwości mechaniczne, porowatość, ocena przeciwdrobnoustrojowa). Ponadto, badano wpływ tlenku cynku na ciepło hydratacji zapraw cementowych. Finalny etap stanowiła analiza statystyczna wszystkich otrzymanych danych, dzięki której wytypowano tlenek charakteryzujący się najkorzystniejszymi właściwościami w matrycy cementowej.

W drugim etapie postawiony problem badawczy dotyczył znalezienia właściwego sposobu rozproszenia tlenku cynku w matrycy cementowej. Wykorzystując tlenek cynku wytypowany w pierwszym etapie badań, w pracach A5 – A7 skupiono się na zagadnieniu przeciwdziałania agregacji i aglomeracji tej domieszki w kompozytach cementowych. Oceniono wpływ sposobu wprowadzenia tlenku cynku na parametry wytworzonych materiałów cementowych stosując różne metody, takie jak: (i) wymieszanie cementu i domieszki na sucho, (ii) wytworzenie dyspersji tlenku cynku w wodzie zarobowej na mieszadle magnetycznym, (iii) wytworzenie dyspersji tlenku cynku w wodzie zarobowej w myjce ultradźwiękowej oraz (iv) wstępne zdyspergowanie tlenku w wodzie zarobowej na mieszadle magnetycznym, a następnie dodatkowe wzmocnienie dyspersji działaniem ultradźwięków. Kompozyty cementowe z domieszkami wprowadzonymi różnymi metodami zostały wykonane bez oraz z dodatkiem superplastyfikatora, aby ocenić również jego wpływ



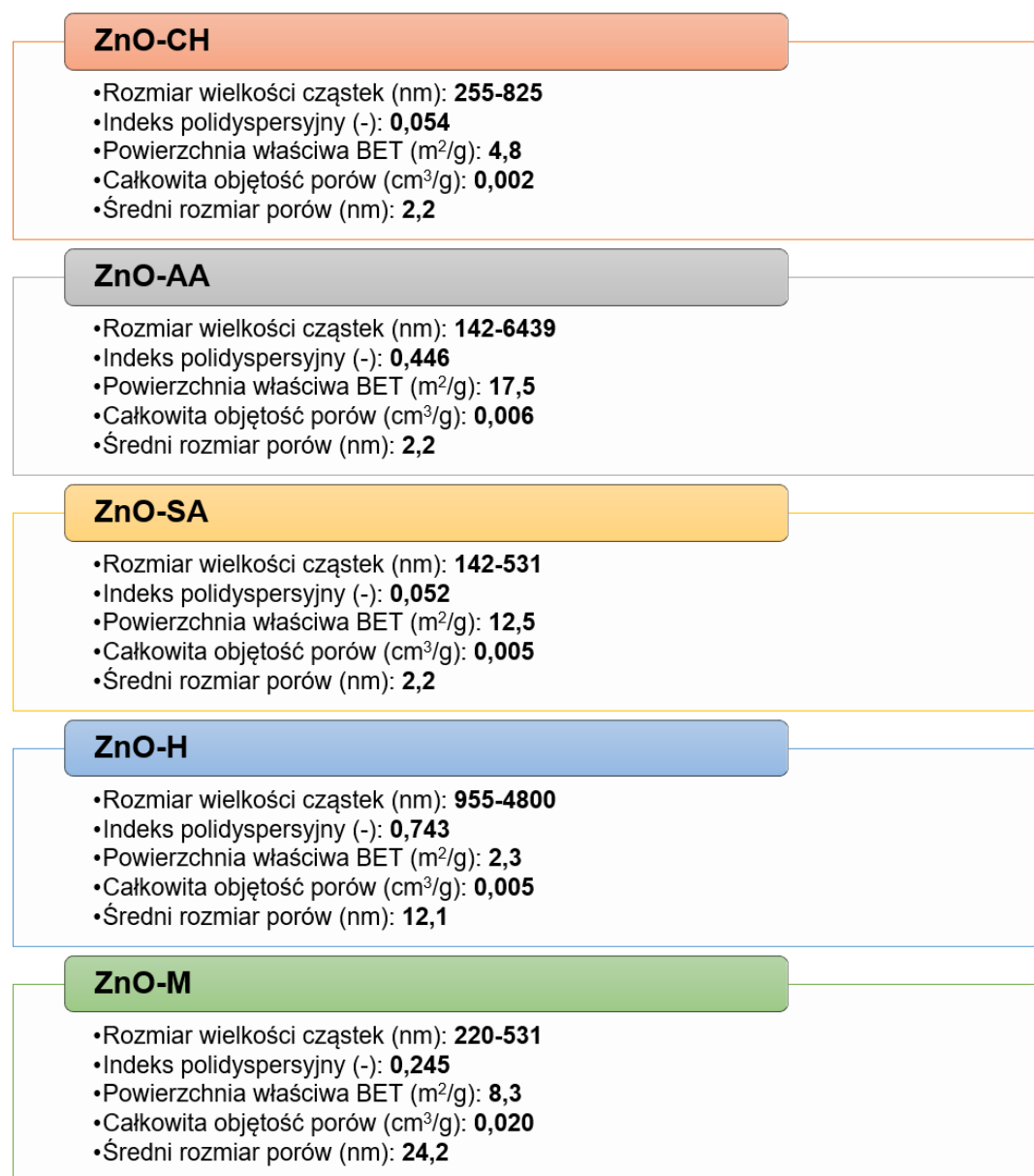
na rozproszenie nanododatku. W dalszym etapie badań przeprowadzono modyfikację tlenku cynku tworząc specjalne materiały hybrydowe na bazie tlenku cynku z udziałem ligniny oraz rozpuszczalników głęboko eutektycznych z wbudowanym tlenkiem cynku. Zastosowane modyfikacje tlenku cynku miały na celu połączyć korzystny efekt porównywalny do działania superplastyfikatora z funkcjonalnością domieszki, jednocześnie zapobiegając reaglomeracji wprowadzonych do matrycy cementowej proszków. Wykonane badania i analizy pozwoliły na przeprowadzenie wielokryterialnego ujęcia statystycznego, na podstawie którego wybrano zarówno najkorzystniejszy sposób wprowadzenia domieszki, jak i najkorzystniejszą metodę modyfikacji tlenku cynku w celu zapobiegania jego agregacji i aglomeracji.

## 8.2. Omówienie wyników opisanych w pracach A1 – A4

Tlenek cynku jest materiałem stosowanym w różnych dziedzinach przemysłu, jednak jego zastosowanie w postaci domieszki do kompozytów cementowych nie jest zbyt powszechne. Tlenek cynku może występować w kilku odmianach polimorficznych, przez co będzie charakteryzował się różnymi właściwościami fizykochemicznymi, w tym przeciwdrobnoustrojowymi. Jak dotąd w literaturze przedmiotu dobór tlenku cynku był przypadkowy, bez wskazywania jego szerokiego potencjału i funkcjonalności. Biorąc powyższe pod uwagę w publikacjach **A1 – A4** wykorzystano różne tlenki cynku – te dostępne komercyjnie (publikacje **A1, A3, A4**) oraz syntezowane (publikacje **A2 – A4**) w roli domieszek do kompozytów cementowych. Zastosowane tlenki różniły się między sobą właściwościami fizykochemicznymi, w tym m.in.: rozmiarem cząstek, powierzchnią właściwą BET czy średnim rozmiarem porów, co schematycznie przedstawiono na [rysunku 8.1](#).

Zaprezentowane na [rysunku 8.1](#) dane rozkładu wielkości cząstek dla tlenków komercyjnych (ZnO-CH, ZnO-AA, ZnO-SA), jak i otrzymanych samodzielnie (ZnO-H oraz ZnO-M) potwierdzają tendencję materiałów proszkowych do agregacji i aglomeracji w środowisku wodnym. Jest to tendencja dość powszechnie występująca, zwłaszcza w przypadku nano- i mikromateriałów proszkowych [85–87]. Zastosowane do badań tlenki cynku charakteryzują się ponadto relatywnie niewielką powierzchnią właściwą BET. W przypadku tlenków komercyjnych wynosi ona 4,8 m<sup>2</sup>/g (ZnO-CH), 12,5 m<sup>2</sup>/g (ZnO-SA) oraz 17,5 m<sup>2</sup>/g (ZnO-AA), natomiast dla tlenków otrzymanych samodzielnie 2,3 m<sup>2</sup>/g

(ZnO-H) oraz 8,3 m<sup>2</sup>/g (ZnO-M). Jest to zgodne z literaturą przedmiotu, która również wskazuje, że metoda otrzymywania wpływa na powierzchnię właściwą produktu [88,89].



**Rysunek 8.1.** Charakterystyka fizykochemiczna tlenków cynku wykorzystanych w badaniach

**Tabela 8.1.** Zestawienie aktywności przeciwdrobnoustrojowej proszków (wartości MIC i MBC)

Proszki	<i>Pseudomonas putida</i> G-		<i>Pseudomonas aeruginosa</i> G-		<i>Bacillus cereus</i> G+		<i>Escherichia coli</i> G-		<i>Staphylococcus aureus</i> G+		<i>Candida albicans</i> yeast	
	MIC *	MBC *	MIC *	MBC *	MIC *	MBC *	MIC *	MBC *	MIC *	MBC *	MIC *	MFC *
<b>ZnO-M</b>	10	20	10	> 20	5	20	0.63	2.5	10	> 20	20	> 20
<b>ZnO-H</b>	20	> 20	20	> 20	20	> 20	> 20	> 20	20	> 20	> 20	> 20
<b>ZnO-CH</b>	20	> 20	20	> 20	20	> 20	5	20	> 20	> 20	> 20	> 20
<b>ZnO-AA</b>	20	> 20	20	> 20	10	> 20	1.25	5	20	> 20	10	> 20
<b>ZnO-SA</b>	20	> 20	10	> 20	10	> 20	1.25	5	20	> 20	5	> 20

\* wszystkie wartości przedstawiono w mg/L

ZnO-M – tlenek cynku otrzymany metodą mikrofalową; ZnO-H – tlenek cynku otrzymany metodą hydrotermalną; ZnO-CH – tlenek cynku pochodzący z firmy Chemat (Polska); ZnO-AA – tlenek cynku pochodzący z firmy Alfa-Aesar (USA); ZnO-SA – tlenek cynku pochodzący z firmy Sigma-Aldrich/Merck (USA)

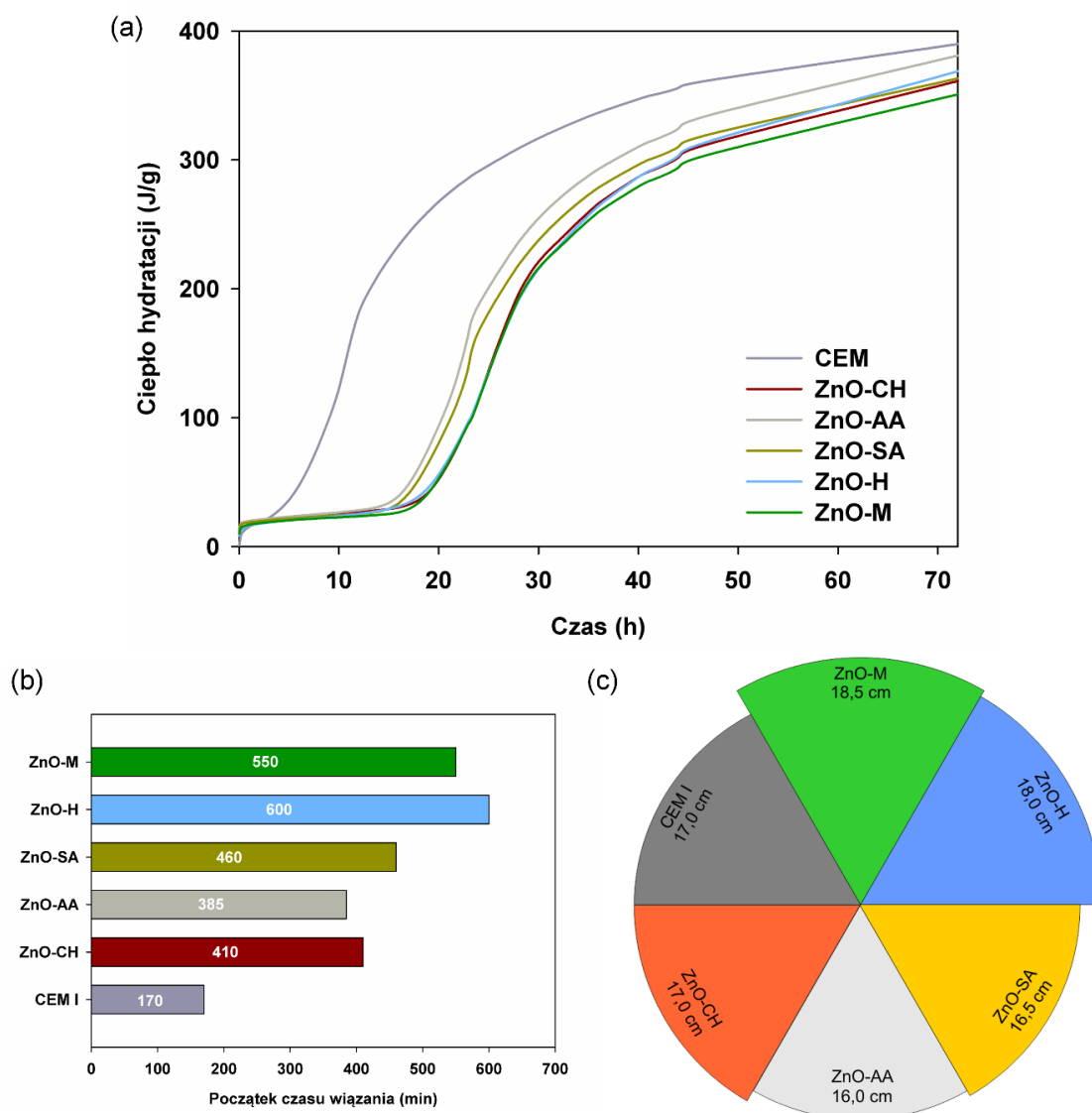
Ważny etap badań stanowiła początkowa ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej materiałów proszkowych, w celu sprawdzenia ich zdolności do inhibicji wzrostu mikroobów przed wprowadzeniem do kompozytu cementowego. W tym celu przeprowadzono szereg testów metodą seryjnych rozcieńczeń na materiałach proszkowych, w zakresie stężeń od 0,156 do 20 mg/L, w stosunku do wybranych modelowych szczepów drobnoustrojów, które obejmowały grzyby (*C. albicans*), dwie bakterie Gram-dodatnie (*B. cereus* i *S. aureus*) oraz trzy bakterie Gram-ujemne (*P. putida*, *P. aeruginosa* i *E. coli*). Drobnoustroje te zostały wybrane ze względu na ich szerokie występowanie oraz fakt, że większość z nich (z wyjątkiem *P. putida*) może być oportunistycznymi patogenami ludzkimi. Otrzymane wyniki aktywności przeciwdrobnoustrojowej materiałów proszkowych przedstawiono w tabeli 8.1.

Najniższe wartości MBC/MFC (minimalnego stężenia bakteriobójczego/grzybobójczego) oraz MIC (minimalnego stężenia powodującego inhibicję rozwoju mikroorganizmów) uzyskano dla materiału ZnO-M, co sugeruje, iż związek ten jest najbardziej skuteczny w ograniczeniu rozwoju mikroorganizmów. Na podstawie zestawienia wyników zaproponowano szereg skuteczności (od najbardziej skutecznego (najniższe wartości MIC/MBC) do najmniej (najwyższe wartości MIC i MBC)): ZnO-M > ZnO-SA = ZnO-AA > ZnO-CH > ZnO-H.

Zaproponowany szereg skuteczności koreluje z wynikami właściwości fizykochemicznych tlenków, gdzie można zaobserwować, że tlenki charakteryzujące się najwyższą skutecznością w hamowaniu rozwoju mikroorganizmów, tj. ZnO-M oraz ZnO-SA charakteryzują się podobnymi rozkładami wielkościami cząstek, odpowiednio w zakresie 220-531 nm oraz 142-531 nm. Zarówno tlenek cynku otrzymany metodą mikrofalową, jak i komercyjnie dostępny ZnO-SA, w porównaniu z pozostałymi tlenkami, wykazują najmniejszą tendencję do agregacji i aglomeracji w środowisku wodnym i posiadają zbliżoną powierzchnię właściwą BET. Można zatem stwierdzić, że oba czynniki – rozkład wielkości cząstek oraz powierzchnia właściwa BET – mają decydujący wpływ na właściwości przeciwdrobnoustrojowe tlenków cynku.

Zarówno tlenki komercyjne, jak i tlenki otrzymane samodzielnie metodą hydrotermalną i mikrofalową wykorzystano w roli domieszek do kompozytów cementowych. W każdym przypadku do misy mieszarki wprowadzono 0,1% domieszki w stosunku do masy cementu, w postaci wodnej zawiesiny wytworzonej na mieszadle magnetycznym, do której następnie dodano cement i piasek, zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 196-1. Dla wszystkich wytworzonych kompozytów cementowych

przeprowadzono badanie początku czasu wiązania zaczynów cementowych, konsystencji świeżej zaprawy, ciepła hydratacji, wytrzymałości na ściskanie oraz rozciąganie przy zginaniu po 1, 7 oraz 28 dniach dojrzewania. Dodatkowo, wykonano zdjęcia SEM kompozytów cementowych oraz przeprowadzono ocenę czystości mikrobiologicznej. Wyniki badań dla kompozytów cementowych zestawiono na [rysunkach 8.2-8.5](#).



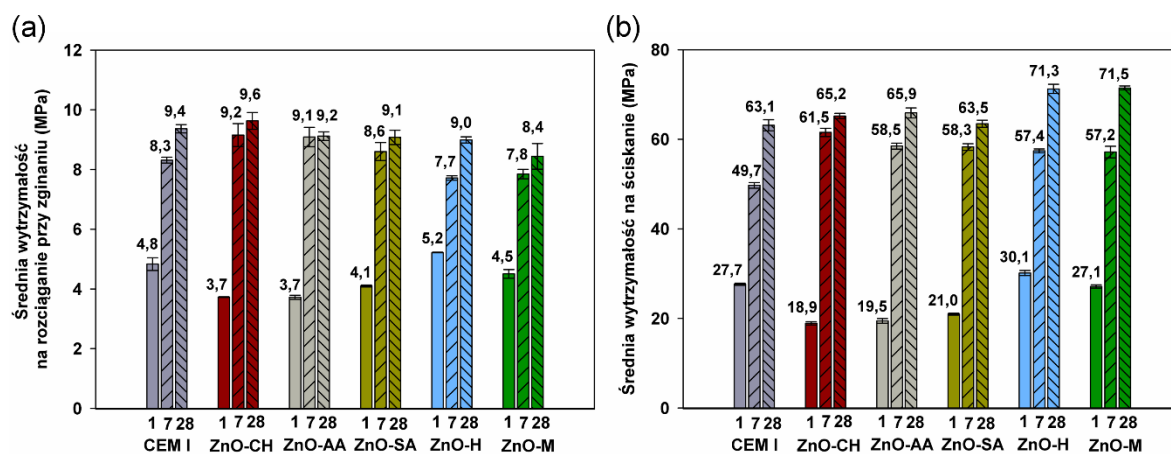
**Rysunek 8.2.** Zestawienie wyników badań: (a) ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną, (b) początku czasu wiązania oraz (c) średnice rozplýwu zapraw

Zaprezentowane na [rysunku 8.2](#) wyniki badań dotyczą kompozytów cementowych zawierających domieszkę odpowiedniego tlenku oraz dodatkowo, w celach porównawczych, zaprezentowano również dane dla kompozytu cementowego bez

domieszki (CEM I). Zamieszczony na [rys. 8.2a](#) wykres przedstawia ilość ciepła wydzielanego podczas procesów hydratacji zapraw z dodatkiem różnych odmian tlenku cynku. Zachowanie zapraw prezentowane na krzywych koresponduje z wynikami początków czasu wiązania zaczynów ([rysunek 8.2b](#)). Zarejestrowane początki czasów wiązania w przedziale 385 min (ZnO-AA) – 600 min (ZnO-H) w odniesieniu do próbki referencyjnej (CEM I), gdzie wartość ta wyniosła 170 min, potwierdzają opóźniający charakter domieszki tlenku cynku [90], niezależnie od jej pochodzenia. Potwierdzają to również krzywe ciepła hydratacji, gdzie wszystkie próbki zawierające tlenek cynku charakteryzują się wydłużonym okresem indukcji, finalnie obniżając ciepło hydratacji zapraw cementowych po 72 godz., w odniesieniu do próbki referencyjnej. Przedstawione schematycznie na [rysunku 8.2c](#) średnice rozpliwów zapraw oscylują wokół średnicy rozpliwu próbki referencyjnej (17,0 cm). Porównywalne lub nieznacznie niższe wartości otrzymano dla tlenków komercyjnych, odpowiednio: ZnO-CH – 17,0 cm, ZnO-AA – 16,0 cm, ZnO-SA – 16,5 cm, natomiast kompozyty cementowe zawierające syntezowane materiały osiągnęły średnice rozpliwu nieznacznie większe, odpowiednio: ZnO-H – 18,0 cm oraz ZnO-M – 18,5 cm. Na zmierzone średnice rozpliwu wpływ ma m.in. powierzchnia właściwa BET tlenków – im wyższa wartość, tym niższa plastyczność zapraw. Zależność ta jest mniej widoczna w przypadku kompozytów z tlenkami syntezowanymi samodzielnie, to jednak może być związane z samą formą tych tlenków – ZnO otrzymany metodą hydrotermalną ma kształt pojedynczych heksagonalnych cząstek, tlenek otrzymany metodą mikrofalową wzrasta epitaksjalnie tworząc polikryształy, z kolei cząstki komercyjnych tlenków ZnO zbliżone są do sferycznych.

W ramach przeprowadzonych badań wykonano również testy wytrzymałości mechanicznej, a wyniki po 1, 7 oraz 28 dniach dojrzewania próbek zaprezentowano na [rysunku 8.3](#). Wszystkie kompozyty cementowe osiągnęły porównywalną do próbki referencyjnej wartość średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu po 28 dniach wiązania ([rys. 8.3a](#)). W przypadku średnich wytrzymałości na ściskanie zaprezentowanych na [rysunku 8.3b](#) widoczny jest opóźniający charakter działania komercyjnych tlenków cynku w początkowym okresie dojrzewania, co przejawia się w niższych wartościach wytrzymałości na ściskanie po 1 dniu, w porównaniu z zaprawą referencyjną oraz zaprawą zawierającą tlenki syntezowane samodzielnie. Po upływie 7 dni efekt ten zostaje zahamowany, a kompozyty zawierające tlenki cynku charakteryzują się średnią wytrzymałością na ściskanie większą w przedziale 15% (ZnO-M) – 24% (ZnO-CH). Po 28 dniach dojrzewania można zaobserwować, że kompozyty ZnO-H oraz ZnO-M

charakteryzują się najwyższymi wartościami wytrzymałości, osiągając o ponad 8 MPa (~13%) korzystniejsze wyniki niż próbka referencyjna.



**Rysunek 8.3.** Zestawienie wyników badań mechanicznych dla analizowanych kompozytów cementowych po 1, 7 oraz 28 dniach sezonowania: (a) średnia wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu oraz (b) średnia wytrzymałość na ściskanie

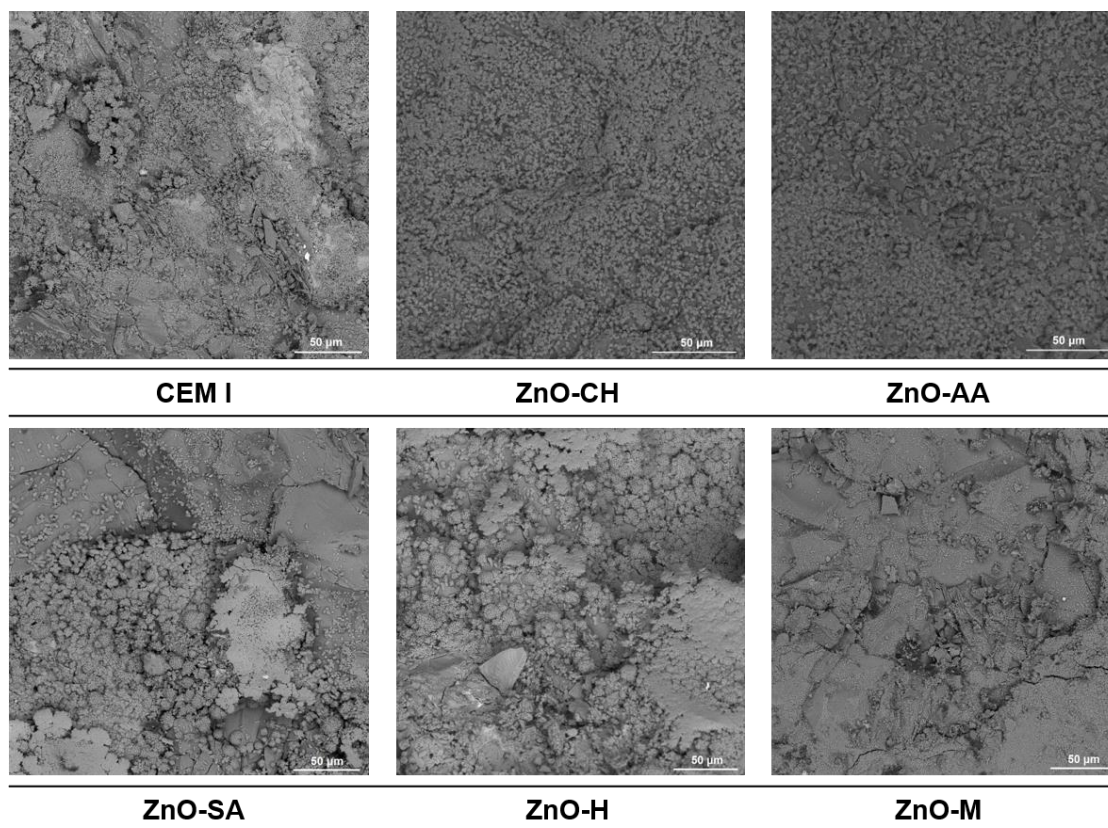
Obrazy mikrostruktury wykonane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego dla próbek kompozytów cementowych zebrano na [rysunku 8.4](#). Na zamieszczonych zdjęciach kompozytów cementowych zawierających ZnO, w porównaniu do próbki referencyjnej, zaobserwować można zagęszczenie struktury kompozytu. Jest to związane z obecnością cząstek ZnO, od których rozpoczyna się wzrost fazy C-S-H (efekt zarodkowania), co sprzyja sieciowaniu i zagęszczeniu struktury kompozytu.

Analizą, która w jednoznaczny sposób wskazała istotne różnice pomiędzy zastosowanymi tlenkami cynku, była ocena czystości mikrobiologicznej kompozytów cementowych metodą kontaktową. Ocenie poddano stwardniałe kompozyty cementowe, co zaprezentowano na [rysunku 8.5](#). Tlenek cynku znany jest ze swoich zdolności inhibitowania rozwoju drobnoustrojów, jednak wprowadzenie go do matrycy cementowej mogło ten efekt zaburzyć. Dlatego istotne było potwierdzenie właściwości przeciwdrobnoustrojowych po wprowadzeniu odpowiedniego tlenku do kompozytu cementowego, mając na uwadze jego różnorodną charakterystykę fizykochemiczną.

Kompozytami charakteryzującymi się brakiem wzrostu mikroorganizmów po 24 godz. ekspozycji są: (i) ZnO-SA – zawierający domieszkę tlenku cynku należącego do grupy tlenków komercyjnych oraz (ii) ZnO-M – zawierający tlenek syntezowany samodzielnie metodą mikrofalową. W pozostałych przypadkach obserwowano nieznaczny lub intensywny wzrost drobnoustrojów, co przekłada się na zmniejszenie działania przeciwdrobnoustrojowego tlenków w matrycy cementowej. Potwierdzają to dane



literaturowe, zgodnie z którymi rozmiar wielkości cząstek, morfologia czy wielkość powierzchni właściwej BET [1,91] mają bezpośredni wpływ na właściwości przeciwdrobnoustrojowe tlenku.

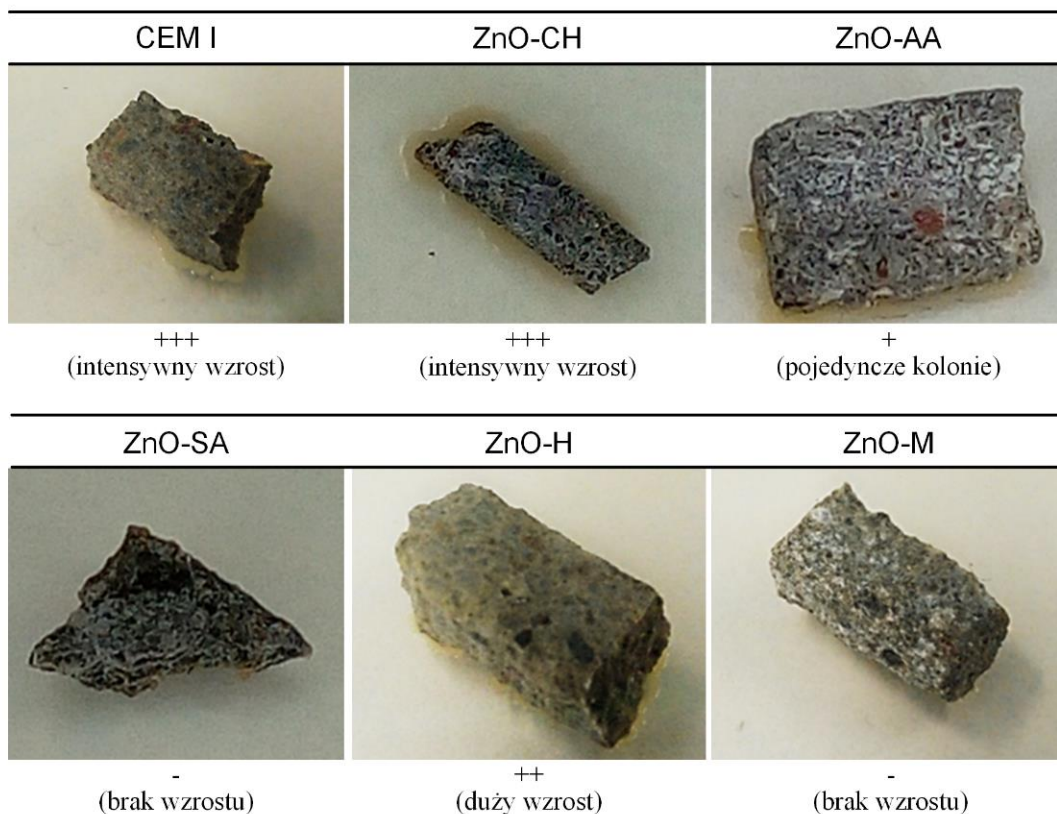


**Rysunek 8.4.** Zdjęcia SEM mikrostruktury kompozytów cementowych

Finalnym etapem tej części badań było przeprowadzenie analizy statystycznej wyników w celu wytypowania tlenku cynku o najlepszych parametrach do kolejnego etapu badań. W tym celu, w pracy **A4** wykorzystano metodę odpowiedzi powierzchni (ang. *response surface methodology, RSM*) i model *I*-optymalny. Wyznaczone wielomianowe modele matematyczne bazujące na modelach komputerowych i statystycznych pozwoliły wyznaczyć najlepszą korelację pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi i przeciwdrobnoustrojowymi kompozytów cementowych domieszkowanych różnymi formami tlenku cynku. W efekcie przeprowadzonej analizy oraz biorąc pod uwagę koszty wytwarzania tlenku cynku wskazano produkt ZnO-SA jako domieszkę pozwalającą osiągnąć korzystne właściwości plastyczne, mechaniczne i wysoką skuteczność przeciwdrobnoustrojową kompozytu cementowego. Tlenek cynku otrzymany samodzielnie metodą mikrofalową, który również charakteryzował się wysoką skutecznością przeciwdrobnoustrojową, wytrzymałością oraz plastycznością, jest materiałem droгим



w syntezie. Ponadto, zastosowana metoda mikrofalowa, mimo wysokiej skuteczności otrzymanego produktu, charakteryzuje się dość niską wydajnością oraz czasochłonnością, co w znaczący sposób przekłada się na finalny koszt otrzymanego materiału.



**Rysunek 8.5.** Zestawienie wyników czystości mikrobiologicznej po 24 godz. ekspozycji dla wszystkich analizowanych kompozytów cementowych

Biorąc powyższe pod uwagę potwierdzono prawdziwość postawionej tezy 1: *rodzaj zastosowanego tlenku cynku, jego struktura, morfologia oraz układ krystalograficzny będą wpływały na jego zachowanie w matrycy cementowej, w tym działanie przeciwdrobnoustrojowe.*

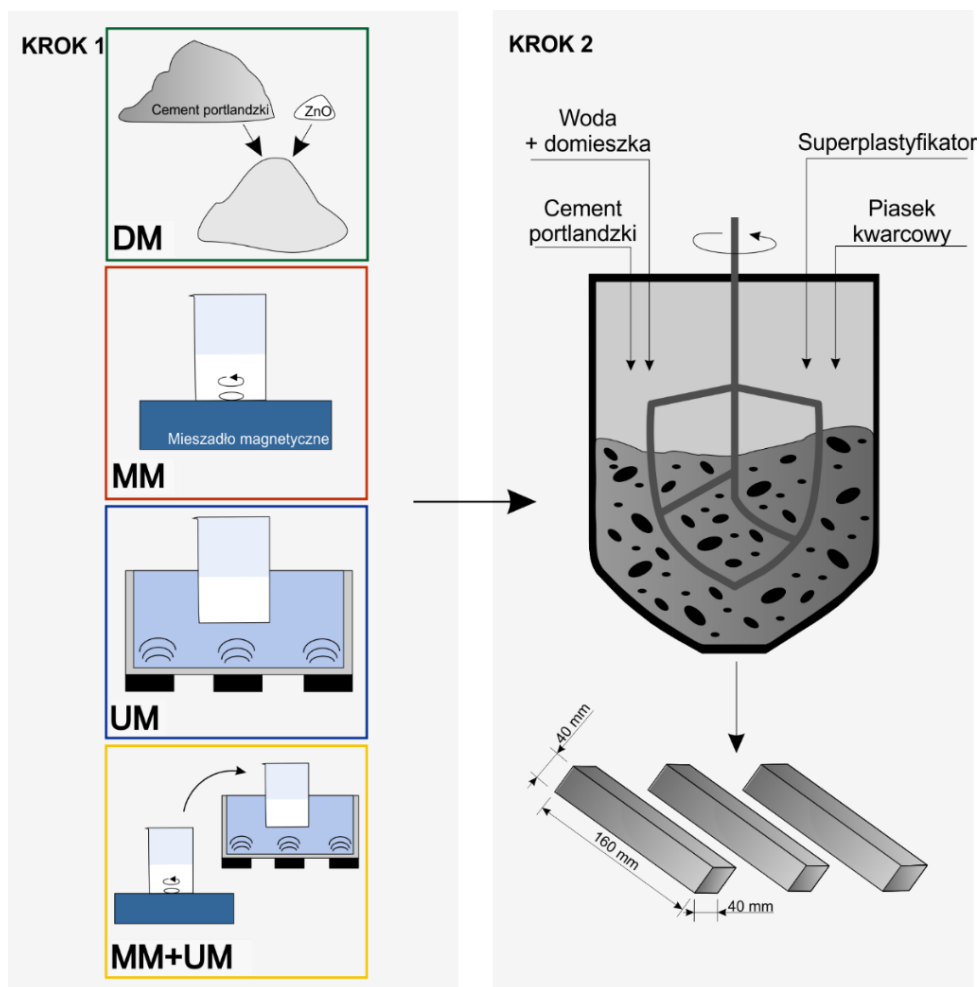
### 8.3. Omówienie wyników opisanych w pracach A5 – A7

W pracach badawczych dotyczących stosowania nanodomieszek w kompozytach cementowych największe wyzwanie stanowi odpowiednie rozproszenie domieszki w strukturze kompozytu, tak, aby była ona rozprowadzona równomiernie, w całej jego objętości. Dlatego też po wybraniu najkorzystniejszej działającej w matrycy cementowej tlenku cynku sformułowano tezę 2, w której to sposób mieszania i wprowadzenia domieszki

ma decydujący wpływ na jej rozproszenie i finalne właściwości wytworzonych kompozytów cementowych. W celu weryfikacji założonej tezy badawczej przeprowadzono badania nad różnymi sposobami wprowadzenia domieszki do kompozytu cementowego. Zaproponowano, będące podstawą pracy **A5**, aspekty fizycznego sposobu wprowadzenia ZnO w strukturę kompozytu cementowego, gdzie określono również wpływ superplastyfikatora, a dodatkowo zaprojektowano nowe podejście dotyczące wprowadzenia domieszki poprzez jej modyfikację, co zaprezentowano w pracach **A6** i **A7**. Modyfikacja uwzględniona w pracy **A6** dotyczyła wytworzenia układów hybrydowych z połączenia tlenku cynku i ligniny, której pochodne, lignosulfoniany, znane są ze swoich właściwości plastyfikujących [92–96]. Wytworzone materiały ZnO/lignina oraz ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignina (praca **A6**), jak również produkt modyfikacji rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (DES), w którego strukturę wbudowano tlenek cynku (DES-ZnO, praca **A7**), wprowadzono do matrycy cementowej i przeprowadzono ich szeroką charakterystykę fizykomechaniczną i przeciwdrobnoustrojową.

Zastosowane w artykule **A5** różne sposoby wprowadzenia domieszki do kompozytu cementowego schematycznie zostały przedstawione na [rysunku 8.6](#), a wykorzystany w ramach badań tlenek to produkt ZnO-SA. Zaproponowano następujące sposoby wprowadzenia tlenku do matrycy cementowej: (i) suche wymieszanie składników (DM); (ii) wytworzenie dyspersji domieszki w wodzie zarobowej na mieszadle magnetycznym (MM); (iii) wytworzenie dyspersji tlenku w wodzie zarobowej korzystając z łaźni ultradźwiękowej (UM); (iv) wstępna dyspersja tlenku w wodzie zarobowej na mieszadle magnetycznym, a następnie wzmocnienie efektu myjką ultradźwiękową (MM+UM). W każdym sposobie mieszania zastosowano tlenek cynku w ilości 0,1% wag. oraz dodatkowo sprawdzono działanie superplastyfikatora (+S).

Wszystkie wytworzone zaprawy cementowe zostały poddane podstawowym badaniom, tj.: badaniu wielkości rozplywu, wytrzymałości mechanicznej po 3, 7 oraz 28 dniach, ocenie mikrostruktury oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Dodatkowo, wykonano badanie mrozoodporności dla klasy F<sub>150</sub> i zastosowano nieinwazyjną tomografię komputerową do oceny porowatości wytworzonych zapraw cementowych. Wyniki dla wybranych próbek CEM, CEM+S, MM oraz MM+S zestawiono na [rysunkach 8.7](#) oraz [8.8](#).



**Rysunek 8.6.** Schematyczna prezentacja omawianych sposobów wprowadzania domieszki do matrycy cementowej (praca A5), odpowiednio DM – suche wymieszanie składników, MM – dyspersja domieszki w wodzie zarobowej na mieszadle magnetycznym, UM – dyspersja domieszki w wodzie zarobowej przy użyciu myjki ultradźwiękowej, MM+UM – wstępna dyspersja na mieszadle magnetycznym, a następnie przy użyciu myjki ultradźwiękowej

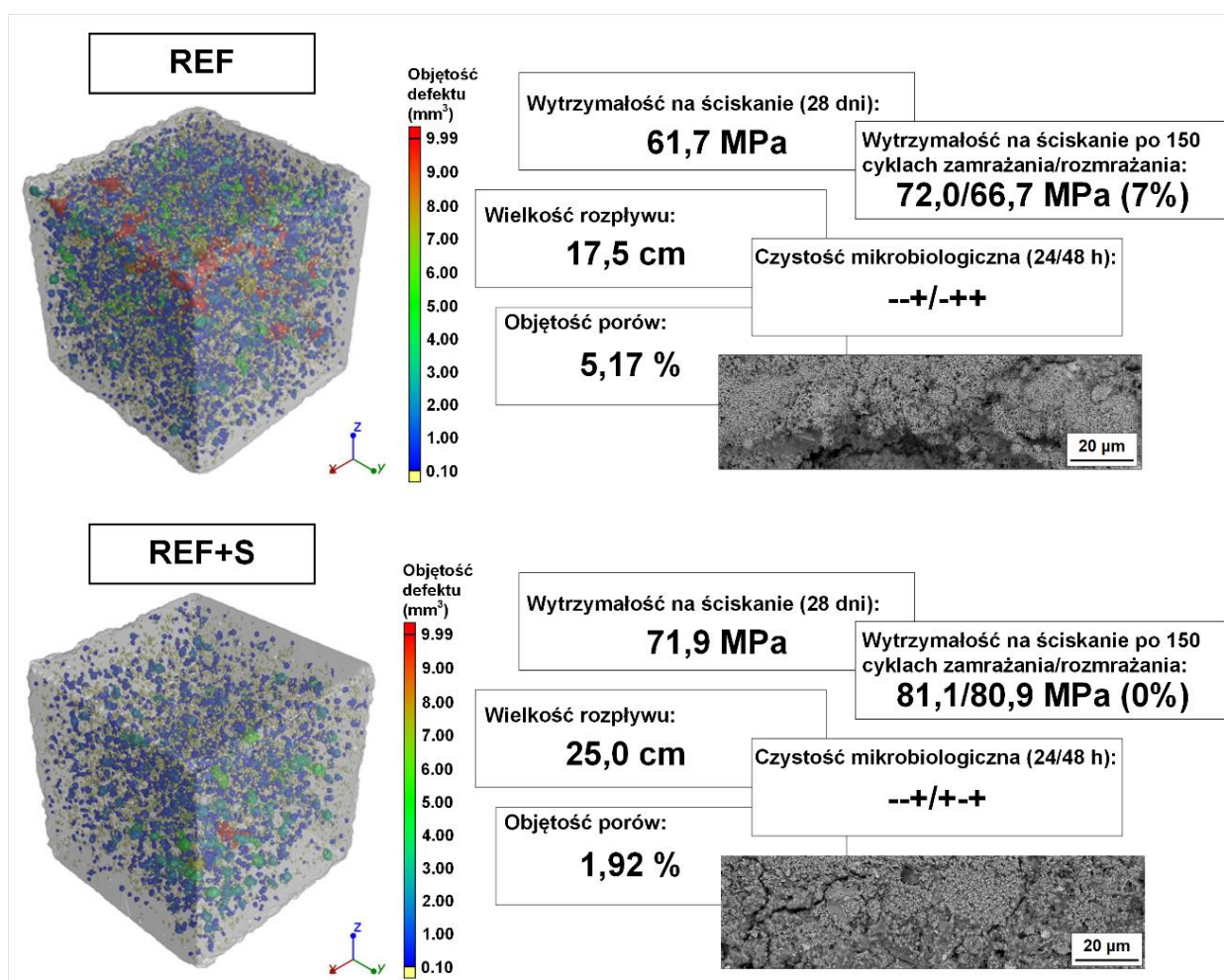
Otrzymane wyniki średnicy rozplýwu dla próbek bez superplastyfikatora obejmowały zakres 16,5 – 17,5 cm. Największe rozplýwy uzyskano dla próbki referencyjnej oraz DM, najmniejsze zaś dla MM. W przypadku zastosowania superplastyfikatora różnice między wynikami rozplýwu były bardziej widoczne, wyniosły one: 24,0 cm dla próbki MM+S oraz 30,0 cm dla kompozytu, w którym domieszka została początkowo zdyspergowana na mieszadle magnetycznym, a następnie w myjce utradźwiękowej (MM+UM+S). Próbką referencyjną z superplastyfikatorem osiągnęła rozplýw 25,0 cm. Działanie superplastyfikatora polega na poprawie urabialności i płynności zaprawy redukując występujące interakcje pomiędzy ziarnami cementu. Podobne interakcje mogą wystąpić między superplastyfikatorem, a nanocząstkami, co może przełożyć się na opóźnione działanie pomiędzy cząstkami cementu, a nanocząstkami powodując dużą

płynność mieszanki [97]. Taka sytuacja mogła mieć miejsce w przypadku kompozytu MM+UM+S, gdzie nałożyły się efekty superplastyfikatora i bardzo dobrej dyspersji tlenku cynku w wodzie zarobowej. Ewentualne agregaty i aglomeraty, jakie powstały w wyniku mieszania na mieszadle magnetycznym zostały dodatkowo rozbite pod wpływem działania ultradźwięków.

Przeprowadzone badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz na ściskanie dowiodły, że sposób wprowadzenia domieszki ma wpływ na parametry mechaniczne kompozytów cementowych. Zarówno w przypadku kompozytów bez, jak i zawierających superplastyfikator widoczne jest opóźniające działanie tlenku cynku, zwłaszcza w przypadku wczesnych wytrzymałości. Po upływie 3 dni efekt ten zostaje zahamowany i następuje wzrost wytrzymałości będący wynikiem zachodzących procesów hydratacji, w których tlenek cynku pełni rolę centrów aktywnych, wspomagających wzrost fazy C-S-H. Stąd tak ważne jest odpowiednie i równomierne rozproszenie domieszki w matrycy cementowej, aby zapobiec tworzeniu się słabych stref powstałych w wyniku zbyt dużych skupisk nanodomieszek wpływających na obniżenie wytrzymałości kompozytu. Pomocny przy odpowiedniej dyspersji domieszki w matrycy cementowej jest również superplastyfikator, który zwiększając rozproszenie zapobiega ponownej agregacji i wpływa na wzrost wytrzymałości. Najwyższe wartości średniej wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla układu UM+MM+S (77,8 MPa), co stanowi wynik o ok. 6 MPa wyższy od próbki referencyjnej (REF+S – 71,9 MPa). W przypadku kompozytów bez superplastyfikatora, najkorzystniejszy wynik osiągnęła próbka MM (69,7 MPa) będący o 8 MPa wyższy od próbki referencyjnej (REF – 61,7 MPa).

Kolejną przeprowadzoną analizą była ocena mikrostruktury wytworzonych kompozytów cementowych. W tym przypadku również widoczne są różnice między materiałami zawierającymi tlenek cynku i superplastyfikator, a układami bez superplastyfikatora. Na prezentowanych w ramach pracy A5 zdjęciach SEM widoczne są bardziej jednorodne struktury z dodatkiem superplastyfikatora. Dodatkowo, dla próbek MM i MM+S zaprezentowano porównanie rozmieszczenia jonów cynku w próbce kompozytu cementowego stosując *mapping* jej powierzchni, który również potwierdził równomierne rozłożenie jonów cynku w badanej próbce z superplastyfikatorem. Ważnym potwierdzeniem obserwacji dokonanych na zdjęciach SEM była analiza struktury porowatej wytworzonych kompozytów cementowych z wykorzystaniem nieinwazyjnej tomografii komputerowej, która dodatkowo w sposób obrazowy przedstawiła rozkład porów w badanej próbce o wymiarach 40 x 40 x 40 mm. Otrzymane dane liczbowe wielkości porów pozwoliły

na procentowe określenie objętości porów w stosunku do całej próbki. W każdym analizowanym przypadku otrzymano mniejsze wartości objętości porów dla kompozytów zawierających superplastyfikator, co dodatkowo zaobserwowano w postaci bardziej zwartej struktury, na zdjęciach SEM. Widoczne jest to na prezentowanych rysunkach 8.7 i 8.8 dla próbek REF (5,17%), REF+S (1,92%) oraz MM (6,30%) i MM+S (2,23%). Na podstawie pomiarów nieinwazyjnej tomografii komputerowej potwierdzono zagęszczenie struktury kompozytu cementowego, które spowodowane było zmianą występujących w próbce porów – ze średnich i większych porów w kierunku mniejszych.

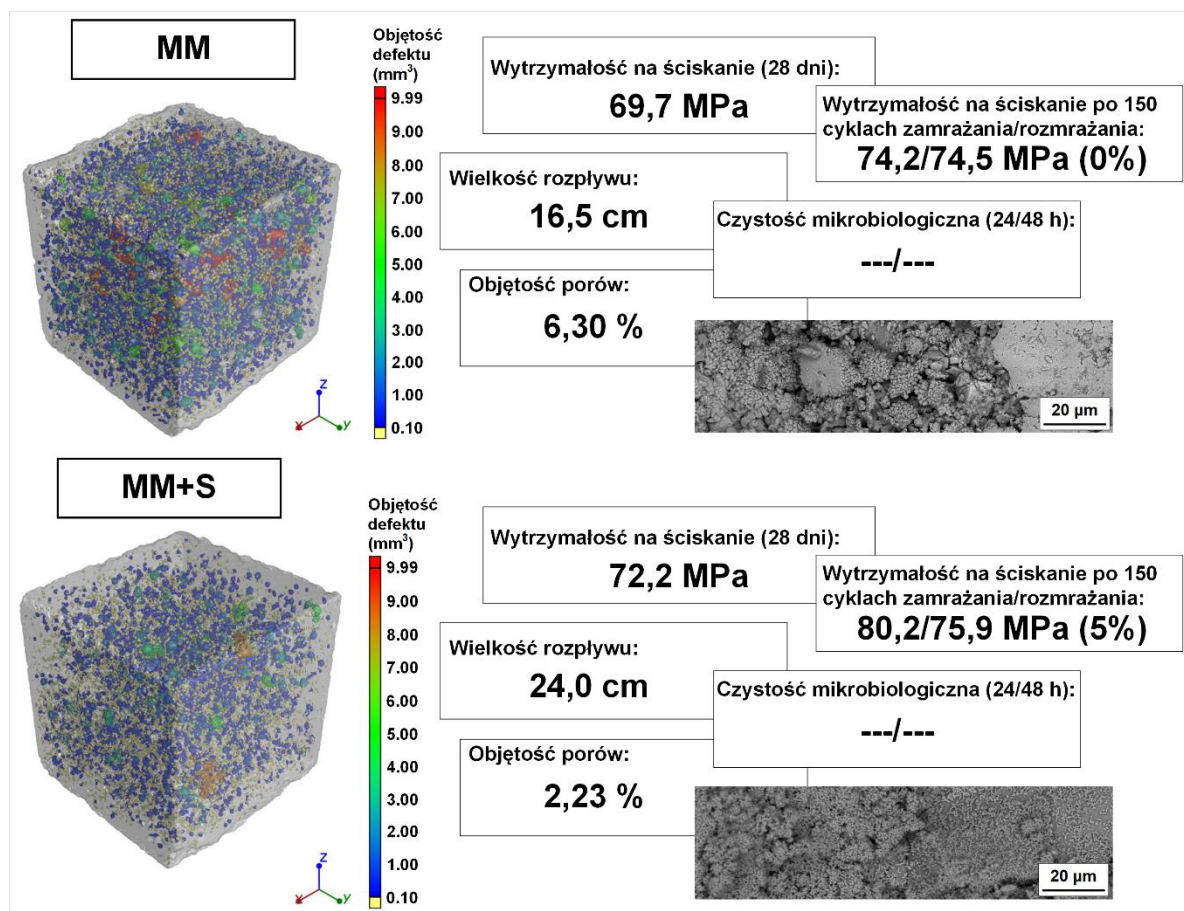


**Rysunek 8.7.** Zestawienie wyników badań dla kompozytów referencyjnych bez (REF) oraz z dodatkiem superplastyfikatora (REF+S) (praca A5)

Przeprowadzona analiza odporności na cykle zamrażania-rozmarzania kompozytów cementowych pozwoliła ponadto wnioskować, że niezależnie od sposobu wprowadzenia tlenku cynku oraz obecności superplastyfikatora wszystkie badane kompozyty osiągnęły mrozoodporność na poziomie F<sub>150</sub>, co oznacza, że nie doznały większych niż dopuszczalne



uszczerbków w masie, wytrzymałości i wyglądzie po poddaniu ich 150 cyklom zamrażania i rozmrażania (badanie zgodne z PN-B-06265:2022).



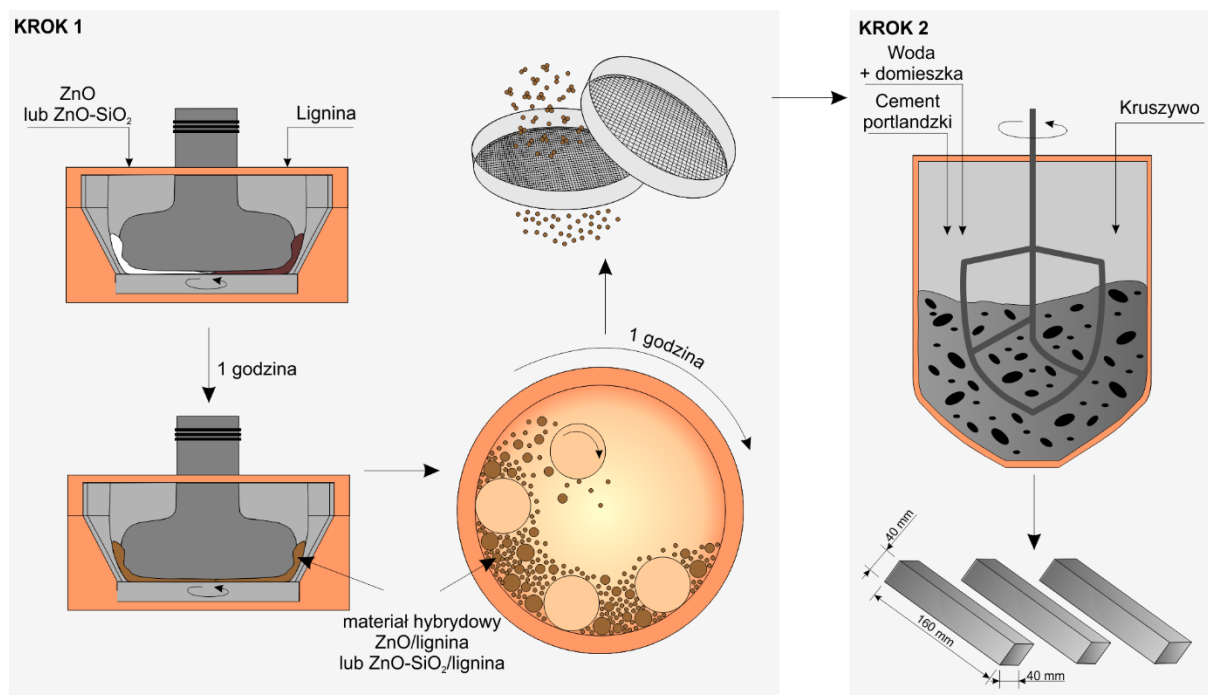
**Rysunek 8.8.** Zestawienie wyników badań dla reprezentatywnych próbek MM oraz MM+S (praca A5)

Finalnym etapem przeprowadzonych badań była ocena czystości mikrobiologicznej metodą kontaktową po 24 oraz 48 godz. oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowych metodą pomiaru gęstości optycznej (OD). Kompozytami cementowymi, które zachowały czystość zarówno po 24, jak i 48 godz. ekspozycji, były kompozyty MM (---/---) oraz MM+S (---/---). Wysoką czystością po 24 godz. charakteryzowały się również kompozyty MM+UM oraz MM+UM+S, jednak po 48 godz. dwa z trzech przeprowadzonych powtórzeń wykazały już obecność mikroorganizmów (---/+++).

Obszerna liczba uzyskanych danych pozwoliła na przeprowadzenie optymalizacji procesu otrzymywania kompozytów cementowych stosując metodę projektowania eksperymentu D-Optimal, a także metodologię analizy powierzchni odpowiedzi RSM, gdzie zastosowano trzy najważniejsze czynniki: (i) metodę wprowadzenia tlenku cynku

do matrycy cementowej, (ii) obecność/brak tlenku cynku oraz (iii) obecność/brak superplastyfikatora. Celem przeprowadzonej analizy było określenie optymalnego typu mieszania oraz wskazanie kompozytu cementowego o zwiększonej funkcjonalności pod kątem oceny przeciwdrobnoustrojowej. W wyniku przeprowadzonej analizy wybrano próbkę MM+S zawierającą tlenek cynku wprowadzony poprzez wcześniejszą dyspersję domieszki w wodzie zarobowej na mieszadle magnetycznym z dodatkiem superplastyfikatora.

Na podstawie pracy **A5** wybrano najkorzystniejszą metodę wprowadzenia nanoproszków, jako domieszki do kompozytów cementowych, a zastosowanie superplastyfikatora dodatkowo poprawiło dyspersję nanocząstek. Biorąc pod uwagę korzystne współdziałanie nanocząstek i czynnika uplastyczniającego podjęto próbę odpowiedniej modyfikacji samego tlenku w celu wytworzenia materiału łączącego te efekty. W ten sposób powstała pierwsza modyfikacja tlenku cynku, gdzie w wyniku zastosowania metody mechano-chemicznej wytworzono materiały hybrydowe ZnO/lignina oraz ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignina, które w kolejnym etapie wykorzystano w roli domieszki do kompozytów cementowych. Lignina jest biopolimerem, który w dużych ilościach jest produktem odpadowym podczas produkcji papieru. W zależności od pochodzenia (gatunku, rodzaju rośliny) lignina może charakteryzować się odmiennymi właściwościami co związane jest ze zmienną ilością prekursorów struktury ligniny, tj. alkoholi: *p*-kumarylowego, synapinylowego oraz koniferylowego [98]. Warto także w tym miejscu wspomnieć, że pochodna ligniny, lignosulfonian, znalazła swoje zastosowanie w branży budowlanej, jako plastyfikator redukujący ilość wody [93,96] czy napowietrzający mieszankę betonową [98]. Dodatkowo, lignosulfoniany stosowane są podczas produkcji cementu w procesie mielenia oraz jako czynnik zmniejszający lepkość zawiesiny (deflokulant) [99]. W przeciwieństwie do lignosulfonianu, lignina nie była powszechnie stosowana w branży materiałów budowlanych. Biorąc pod uwagę jej potencjał oraz mniejszą ilość grup sulfonowych, właściwości antybakteryjne [100,101], a także parametry mechaniczne większe o ok. 30%, w porównaniu do lignosulfonianów [102], to właśnie ligninę wykorzystano do wytworzenia, w ramach pracy **A6**, materiałów hybrydowych z tlenkiem cynku. W ten sposób podjęto próbę uzyskania synergii efektu plastyfikującego i przeciwdrobnoustrojowego w jednej domieszce. Użyta w badaniach lignina, to komercyjnie dostępna lignina kraft posiadająca powtarzalne i zdefiniowane właściwości fizykochemiczne. Schematycznie sposób otrzymywania materiałów hybrydowych (krok 1) oraz ich zastosowanie w roli domieszki (krok 2) został przedstawiony na [rysunku 8.9](#).



**Rysunek 8.9.** Schemat ideowy otrzymywania materiałów hybrydowych ZnO/lignina lub ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignina (krok 1) oraz kompozytów cementowych z ich udziałem (krok 2), wykorzystany w ramach pracy A6

W ramach pracy A6 wytworzono siedem materiałów hybrydowych, w tym: ZnO/lignina (5:1, 1:1 oraz 1:5), ZnO-SiO<sub>2</sub> a także ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignina (5:1, 1:1 oraz 1:5). Wszystkie materiały proszkowe wykorzystane lub wytworzone w ramach pracy zostały poddane charakterystyce dyspersyjnej oraz ocenie struktury porowatej (wyniki zaprezentowano na [rysunku 8.10](#)). Ponadto, określono właściwości elektrokinetyczne, dokonano oceny kąta zwilżania i zaprezentowano widma z użyciem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Zastosowana do otrzymania materiałów metoda mechano-chemiczna z użyciem wysokoenergetycznego młyna kulowego pozwoliła na otrzymanie układów hybrydowych klasy I, co potwierdziła m.in. analiza FTIR oraz ocena potencjału elektrokinetycznego. Co ważne, otrzymane materiały wytworzyły stabilne elektrokinetycznie dyspersje, zwłaszcza w zakresie pH > 7, a wprowadzenie biopolimeru pozwoliło dodatkowo na zmniejszenie kąta zwilżania, zwiększając zwilżalność domieszki.

W celu określenia wpływu otrzymanych materiałów na właściwości zapraw cementowych wykonano następujące badania: początku czasu wiązania, średnicy rozpląwu, ciepła hydratacji, wytrzymałości mechanicznej, oceny mikrostruktury oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Wybrane najważniejsze wyniki badań zestawiono na [rysunku 8.11](#).



	Wielkość cząstek (nm)	Indeks polidispersyjności	Powierzchnia BET (m <sup>2</sup> /g)	Całkowita objętość porów (cm <sup>3</sup> /g)	Średnia wielkość porów (nm)
ZnO	295-712	0,273	6	0,002	2,2
ZnO/lignina (5:1)	295-825	0,208	5	0,001	2,1
ZnO/lignina (1:1)	531-1106	0,237	4	0,001	2,3
ZnO/lignina (1:5)	190-1106	0,418	4	0,001	2,3
ZnO-SiO <sub>2</sub>	220-531	0,332	158	0,100	2,1
ZnO-SiO <sub>2</sub> /lignina (5:1)	190-1106	0,401	118	0,060	2,1
ZnO-SiO <sub>2</sub> /lignina (1:1)	220-955	0,371	53	0,021	2,2
ZnO-SiO <sub>2</sub> /lignina (1:5)	255-1106	0,377	37	0,012	2,2
Lignina	255-955	0,738	1	0,001	9,5

**Rysunek 8.10.** Zestawienie właściwości dyspersyjnych oraz danych dotyczących struktury porowatej dla komponentów oraz materiałów hybrydowych powstałych z ich udziałem, w ramach pracy **A6**

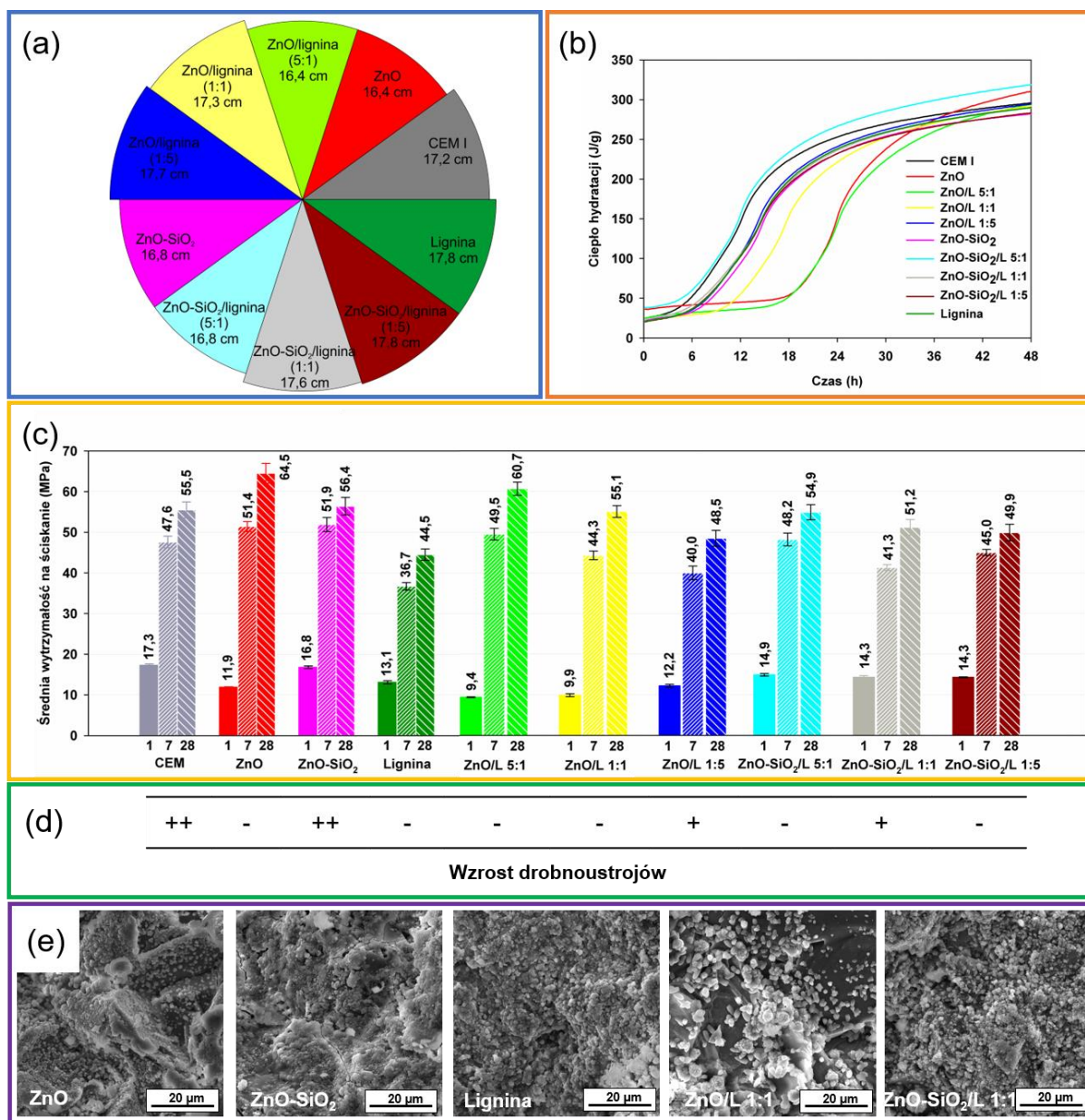
Prezentowane w pracy **A6** wyniki początków czasu wiązania zaczynów cementowych dowiodły, że zastosowane 0,1% wag. domieszki wpływa na zmianę tego parametru. Początki czasów wiązania zaczynów zawierających domieszki wynoszą 60 min (ZnO-SiO<sub>2</sub>), 150 min (próbka referencyjna), 210 min (lignina) oraz 380 min (ZnO). Dodatek ligniny doprowadził do skrócenia początków czasu wiązania kompozytów zawierających materiały hybrydowe ZnO/lignina w stosunku do samego cynku. Z kolei dla zaczynów domieszkowanych materiałami ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignina (w odniesieniu do zaczynu zawierającego 0,1% wag. ZnO-SiO<sub>2</sub>) początek czasu wiązania wydłużył się. Zestawione na [rysunku 8.11a](#) średnice rozpliwów dla badanych zapraw cementowych dowodzą poprawy plastyczności zapraw zawierających ligninę, w odniesieniu do tych bez udziału biopolimeru. Co ciekawe, dodatek ligniny redukuje opóźniające działanie tlenku cynku, co znalazło również potwierdzenie w wykresach dla ciepła hydratacji ([rysunek 8.11b](#)) nie wpływając znacząco na jego końcowy wynik. Kompozyty zawierające dodatkowo SiO<sub>2</sub> przeciwdziałały również opóźniającemu działaniu ZnO. Analizując parametry średniej wytrzymałości na ściskanie ([rysunek 8.11c](#)) zaobserwowano, że w odniesieniu do próbki referencyjnej kompozytu

cementowego opóźniające działanie domieszki ZnO widoczne jest tylko we wczesnej wytrzymałości. Po 28 dniach czysta zaprawa cementowa osiągnęła średnią wytrzymałość na ściskanie na poziomie 55,5 MPa. Wartość tę przewyższyły wyłącznie kompozyty z ZnO (64,5 MPa) oraz układem hybrydowym ZnO/lignina 5:1 (60,7 MPa). Ważnym elementem badań była ocena czystości mikrobiologicznej wytworzonych kompozytów, której wyniki zamieszczono na [rysunku 8.11d](#). Przy czterech próbkach po 24 godz. ekspozycji nastąpił wzrost mikroorganizmów – są to: próbka referencyjna, kompozyt zawierający układ tlenkowy ZnO-SiO<sub>2</sub>, a także materiały hybrydowe ZnO/lignina 1:5 oraz ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignina 1:1. Dodatkowo, na [rysunku 8.11e](#) zamieszczono przykładowe obrazy mikrostruktury kompozytów zawierających komponenty oraz wybrane układy hybrydowe. Prezentowana na zdjęciach SEM struktura badanych kompozytów zawierających domieszkę ZnO oraz ZnO-SiO<sub>2</sub> jest zwarta, a wprowadzone tlenki agregują i aglomerują tworząc duże skupiska. Wprowadzenie do kompozytu cementowego ligniny z jednej strony związane jest ze zwiększeniem porowatości analizowanych próbek, z drugiej strony z bardziej równomiernym rozłożeniem domieszki w matrycy cementowej. Podobnych obserwacji dokonano analizując, prezentowane w pracy **A6**, krzywe całkowitej objętości porów uzyskane dzięki badaniu porozymetrii rtęciowej. Wraz ze wzrostem zawartości ligniny zmianie ulega porowatość zaprawy, w której zaobserwować można zwiększony udział porów, w porównaniu z zaprawą z tlenkiem cynku i układem hybrydowym. Większe, kapilarne pory obecne w kompozycie zawierającym czystą ligninę zostają zamienione większą ilością mniejszych porów w układach hybrydowych z ligniną.

Podsumowaniem pracy **A6** jest zawarta w drugim etapie pracy **A4** analiza statystyczna bazująca na modelu I- optymalnym, metodologii odpowiedzi powierzchni oraz multikryterialnej analizie wariantów (ANOVA), gdzie spośród kompozytów: referencyjnego, domieszkowanego ligniną, układami hybrydowymi ZnO/lignina 1:5, 1:1 oraz 5:1 wybrano domieszkę pozwalającą uzyskać najkorzystniejsze parametry finalnych produktów ze szczególną uwagą skierowaną na właściwości mechaniczne i aktywność przeciwdrobnoustrojową. Przeprowadzona analiza wykazała, że najbardziej optymalną domieszką jest materiał hybrydowy ZnO/lignina (5:1).

Pozytywny aspekt badań przeprowadzonych z zastosowaniem ligniny, jako wspomagającego czynnika dyspergującego domieszkę w matrycy cementowej, sprawił, że zaproponowano inną, nowatorską modyfikację tlenku cynku. W tym wypadku połączono cieszący się coraz większym zainteresowaniem rozpuszczalnik głęboko eutektyczny (DES) w strukturę którego wbudowano ZnO. Ogólnie DES stanowią grupę mieszanin

rozpuszczalników o temperaturach topnienia niższych niż wykorzystane do ich syntezy prekursorzy. Uważane są za tanie, nietoksyczne materiały, ulegające recyklingowi, a ponadto mające zastosowanie w wielu dziedzinach [103,104]. W przypadku sektora budownictwa, jak dotąd związki jonowe stosowane były wyłącznie jako impregnaty drewna czy konstrukcji stalowej [105–107]. Zaproponowana modyfikacja tlenku cynku w pracy A7 otwiera nowe kierunki w poszukiwaniu uniwersalnych rozwiązań na drodze do otrzymania zrównoważonych, funkcjonalnych kompozytów cementowych.



**Rysunek 8.11.** Zestawienie wyników badań dla kompozytów cementowych domieszkowanych wytworzonymi materiałami hybrydowymi lub czystymi komponentami: (a) wielkość rozplwu, (b) krzywe ciepła hydratacji, (c) wyniki średniej wytrzymałości na ściskanie, (d) czystość mikrobiologiczna po 24 godz. oraz (e) obrazy mikrostruktury, na podstawie pracy A6

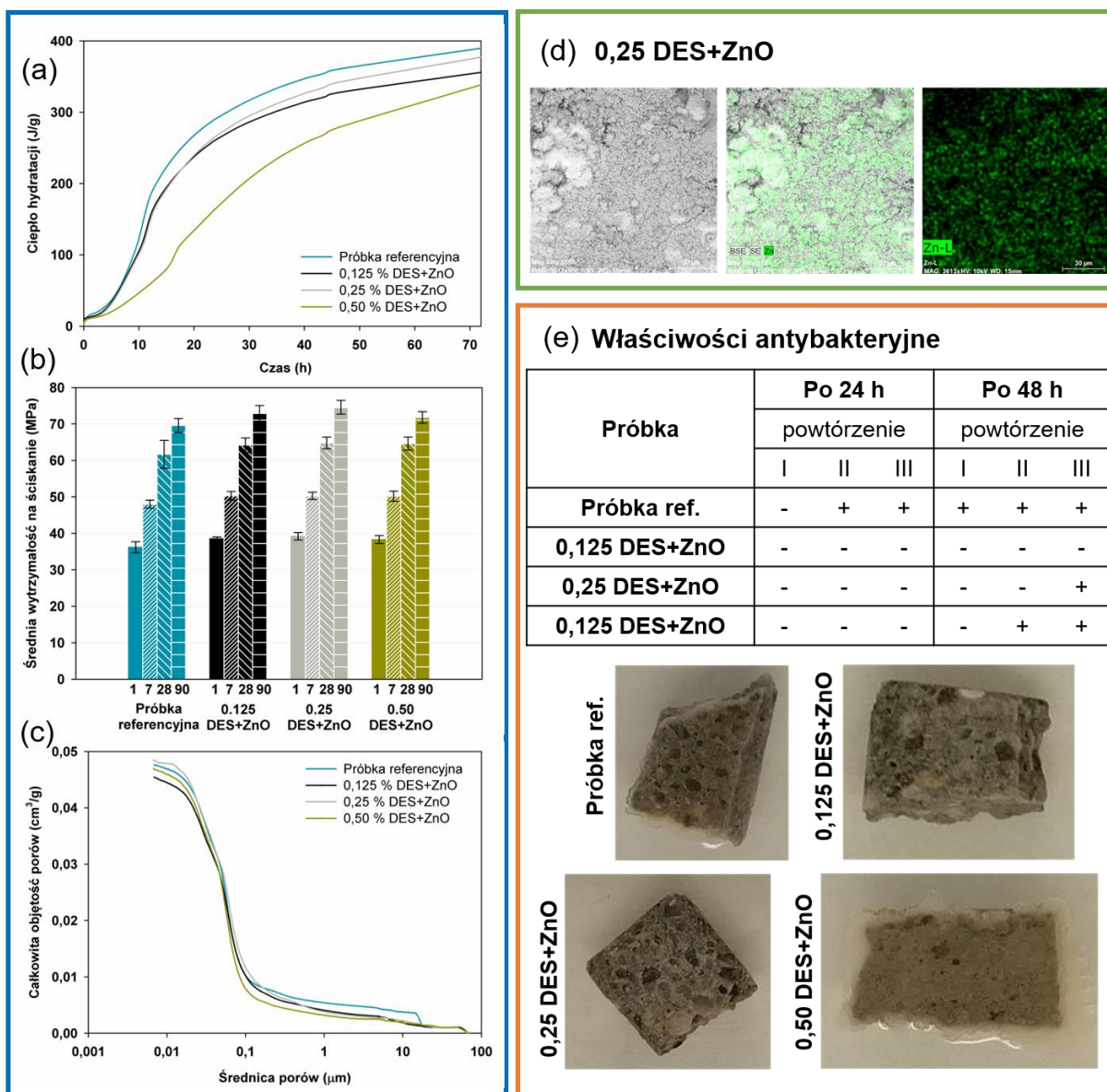
Pierwszy etap badań zaprezentowanych w pracy **A7** stanowiła charakterystyka wytworzonego na bazie mocznika, chlorku choliny i tlenku cynku materiału DES-ZnO. Przeprowadzono m.in. ocenę podstawowych właściwości fizycznych, jak: gęstość, lepkość kinematyczna, lepkość dynamiczna, spienianie, analiza kolorymetryczna, zawartość wody oraz zawartość wbudowanego cynku przy pomocy analizy XRF. Dodatkowo, zaprezentowano widmo FTIR oraz  $^1\text{H}$  NMR, a także zoptymalizowano geometrię powstałej struktury DES-ZnO. W kolejnym kroku wytworzono kompozyty cementowe zawierające 0,125; 0,25 oraz 0,50% wag. domieszki DES-ZnO. W przypadku wprowadzenia tego typu domieszki, konieczne było odpowiednie dobranie jej ilości, ponieważ nie występowały do tej pory w literaturze żadne doniesienia w tym temacie. Podobnie jak w przypadku pierwszej modyfikacji, istotne było wnikliwie poznanie wpływu domieszki DES-ZnO na parametry kompozytów cementowych. W tym celu sprawdzono parametry świeżej mieszanki (początek czasu wiązania, wielkość rozplywu, ciepło hydratacji), jak i stwardniałej (wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, ściszenie, całkowitej objętości porów wyznaczonej metodą porozymetrii rtęciowej, analizy mikrostruktury, odporności na działanie cyklicznego zamrażania-rozmrażania oraz czystości mikrobiologicznej). Wyniki wybranych analiz zestawiono na [rysunku 8.12](#).

Na podstawie przeprowadzonego i zaprezentowanego w pracy **A7** badania początków czasu wiązania zaczynów cementowych domieszkowanych DES-ZnO zaobserwowano zmianę tego parametru ze 170 min. dla kompozytu referencyjnego oraz zaczynu z domieszką 0,25% wag. DES-ZnO do 150 min. (0,125% wag. DES-ZnO) oraz 140 min. (0,50% wag. DES-ZnO). Zarejestrowane wartości początków czasów wiązania wskazują, że wykazane we wcześniej omawianych pracach opóźniające działanie tlenku cynku po połączeniu z rozpuszczalnikiem głęboko eutektycznym zostaje ograniczone. Wykonane pomiary średnicy rozplywu zapraw modyfikowanych DES-ZnO charakteryzują się niewielkimi różnicami w stosunku do kompozytu bez domieszki. Istotną analizą przeprowadzoną dla świeżej mieszanki było określenie krzywych ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną, co zaprezentowano na [rysunku 8.12a](#). W wyniku przeprowadzonych pomiarów rejestracji ciepła wydzielanego z układu w czasie 72 godz. zaobserwowano, że domieszki DES-ZnO powodują nieznaczne obniżenie tego parametru, w odniesieniu do próbki referencyjnej. Najniższą wartość ciepła hydratacji odnotowano dla kompozytu zawierającego 0,50% wag. układu DES-ZnO.

Dla kompozytów cementowych domieszkowanych układem DES-ZnO przeprowadzono również badania mechaniczne po 3, 7, 28 oraz 90 dniach. Dzięki



ograniczeniu efektu opóźniającego tlenku cynku, wczesne wytrzymałości zarówno na rozciąganie przy zginaniu (zaprezentowane w pracy A7), jak i na ściskanie (rysunek 8.12b), są na porównywalnym poziomie z próbką referencyjną. Dopiero po dłuższym okresie dojrzewania (>28 dni) nieznacznie wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie osiągnęły kompozyty domieszkowane układami rozpuszczalnik głęboko eutektyczny – tlenek cynku.



**Rysunek 8.12.** Wyniki badań dotyczące kompozytów cementowych zawierających domieszkę DES-ZnO, w tym: (a) krzywe ciepła hydratacji, (b) średnie wytrzymałości na ściskanie, (c) wyniki porozymetrii rтęciowej, (d) *mapping* struktury kompozytu cementowego pod kątem obecności jonów cynku oraz (e) czystość mikrobiologiczna po 24 (+ foto) i 48 godz., na podstawie pracy A7

Zamieszczone w artykule A7 zdjęcia mikrostruktury wraz z *mappingiem* próbki pod kątem obecności jonów cynku (poglądowo dla próbki zawierającej 0,25% wag. DES-ZnO na [rysunku 8.12d](#)) korespondują z wynikami struktury porowatej. Wykonane zdjęcia SEM pozwoliły na obserwację zwartej struktury kompozytów niezależnie od ilości zastosowanej domieszki, co potwierdzają otrzymane dane całkowitej objętości porów. Na podstawie uzyskanych wyników badań wytypowano układ 0,25% wag. DES-ZnO, jako ten, który najkorzystniej wpływa na rozmieszczenie tlenku cynku w kompozycie cementowym.

Kluczowy etap przeprowadzonych prac laboratoryjnych stanowiła ocena czystości mikrobiologicznej badanych kompozytów cementowych metodą kontaktową po 24 oraz 48 godz. ekspozycji na działanie drobnoustrojów ([rysunek 8.12e](#)). Badania te potwierdziły skuteczność hamowania rozwoju mikroorganizmów przez kompozyty zawierające domieszki DES-ZnO, z czego najwyższą skuteczność osiągnięto dla próbki domieszkowanej w ilości 0,25% wag. Końcowy etap prac laboratoryjnych stanowiła ocena trwałości wytworzonych kompozytów. W tym celu przeprowadzono badanie mrozoodporności polegające na poddaniu próbek kompozytów cementowych cyklicznym zmianom temperatury w zakresie  $-18 - 18^{\circ}\text{C}$ . Badane zaprawy uzyskały odporność na poziomie  $F_{150}$ , co oznacza, że w dopuszczalnym zakresie różnicy masy, wytrzymałości na ściskanie oraz wyglądu zewnętrznego próbek, przeżyły 150 cyklicznych zmian temperatury.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres pozyskanych danych eksperymentalnych również w przypadku kompozytów domieszkowanych DES-ZnO przeprowadzono optymalizację wyłaniając kompozyt charakteryzujący się najkorzystniejszymi parametrami zarówno podstawowymi, jak i funkcjonalnymi. Zastosowanie 0,25% wag. domieszki układu rozpuszczalnik głęboko eutektyczny – tlenek cynku pozwala na uzyskanie rozproszenia tlenku w strukturze kompozytu, który charakteryzuje się porównywalnymi parametrami mechanicznymi z zaprawą referencyjną, a dodatkowo posiada on właściwości przeciwdrobnoustrojowe, co nadaje mu nową funkcjonalność.

Przeprowadzone analizy sposobu wprowadzenia domieszki, jak i modyfikacje tlenku cynku mające na celu poprawę jego rozproszenia w matrycy cementowej potwierdziły prawdziwość postawionej tezy 2: *sposób mieszania i wprowadzenia domieszki ma decydujący wpływ na jej rozproszenie i finalne właściwości wytworzonych kompozytów cementowych.*

#### 8.4. Podsumowanie i wnioski

Celem rozprawy doktorskiej było określenie wpływu tlenku cynku na wybrane właściwości fizykomechaniczne i przeciwdrobnoustrojowe kompozytów cementowych. Badania zrealizowano zgodnie z dwoma postawionymi problemami badawczymi obejmującymi określenie wpływu rodzaju, w tym struktury, morfologii i układu krystalograficznego tlenku cynku oraz sposobu jego rozproszenia na właściwości wytworzonych kompozytów cementowych. W odróżnieniu od powszechnie stosowanych sposobów rozproszenia nanomateriałów w kompozytach cementowych w pracy zaproponowano autorskie metody wprowadzenia tlenku cynku do matrycy cementowej w postaci materiałów hybrydowych z udziałem ligniny i rozpuszczalnika głęboko eutektycznego. Przeprowadzone badania eksperymentalne i ich analiza pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- (i) rodzaj zastosowanego tlenku, jego sposób syntezy i charakterystyka fizykochemiczna wpływają w istotny sposób na agregację i aglomerację w środowisku wodnym, co z kolei przyczynia się do różnego działania badanych tlenków cynku w kompozycie cementowym. Wykazano, że najwyższą aktywność przeciwdrobnoustrojową, w kierunku bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych oraz grzybów wykazały dwa tlenki – tlenek komercyjny ZnO-SA i tlenek syntezowany samodzielnie metodą mikrofalową (ZnO-M). Tlenki te charakteryzowały się podobnym, najmniejszym rozrzutem rozmiaru wielkości cząstek oraz powierzchnią właściwą BET i wykazywały, w porównaniu z pozostałymi tlenkami, najmniejszą tendencję do aglomeracji w środowisku wodnym. Z uwagi na ograniczenia technologiczne i kosztowe syntezy tlenku cynku metodą mikrofalową do drugiego etapu badań wybrano tlenek produkowany komercyjnie;
- (ii) w pracy porównano najczęściej prezentowane w literaturze tematu sposoby wprowadzenia nanomateriałów do matrycy cementowej (mieszanie na sucho oraz w postaci wodnej dyspersji wytworzonej przy pomocy mieszadła magnetycznego i myjki ultradźwiękowej), dodatkowo różnicując rozproszenie tlenku cynku obecnością superplastyfikatora. Najkorzystniejszym sposobem rozproszenia tlenku cynku w kompozycie cementowym, gwarantującym uzyskanie pożądanych właściwości fizykomechanicznych i przeciwdrobnoustrojowych okazało się mieszanie z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego w obecności superplastyfikatora;

(iii) zaproponowana funkcjonalizacja tlenku cynku z wykorzystaniem ligniny, umożliwiła jednorodne rozmieszczenie ZnO w strukturze kompozytu cementowego. Wraz ze wzrastającą zawartością ligniny w układzie hybrydowym obserwowano pogorszenie właściwości fizykomechanicznych kompozytu cementowego, natomiast sama lignina wykazywała właściwości inhibitujące wzrost mikroorganizmów. Najkorzystniejszym układem, gwarantującym poprawę parametrów mechanicznych i wysoką czystość mikrobiologiczną była domieszka ZnO/lignina o stosunku wagowym komponentów równym 5:1. Podobną efektywność rozproszenia cząstek potwierdzono wbudowując tlenek cynku w strukturę rozpuszczalnika głęboko eutektycznego otrzymanego z mocznika i chlorku choliny (DES-ZnO). Efektem tego połączenia było przeciwdziałanie opóźniającemu działaniu czystego tlenku cynku, które odnotowano już od początku wiązania spoiwa cementowego i które nie wpływało na zmianę właściwości fizykomechanicznych wytworzonych zapraw cementowych. Kompozyty zawierające 0,125 oraz 0,25% wag. DES-ZnO charakteryzowały się najwyższą czystością mikrobiologiczną.

Podsumowując, wynikiem badań prezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej jest opracowanie efektywnego sposobu rozproszenia nanotlenku cynku w matrycy cementowej oraz zwrócenie uwagi, że rodzaj wprowadzonego tlenku może w sposób istotny wpływać na poszczególne właściwości kompozytu. Z pewnością wyniki pracy przyczynią się do bardziej kierunkowego i zrównoważonego stosowania nanomateriałów w budownictwie. Zakres pracy nie porusza wszystkich zagadnień związanych z efektywnym rozproszeniem nanomateriałów w kompozytach cementowych, jednym z wyzwań stawianych przez gospodarkę obiegu zamkniętego jest stosowanie niskoemisyjnych spoiw cementowych, co będzie przedmiotem dalszych badań zapoczątkowanych w niniejszej dysertacji.



## 9. Literatura

- [1] Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials* 2014;7:2833–81. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [2] Droepenu EK, Wee BS, Chin SF, Kok KY, Maligan MF. Zinc oxide nanoparticles synthesis methods and its effect on morphology: A review. *Biointerface Res Appl Chem* 2022;12:4261–92. <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.42614292>.
- [3] Shaba EY, Jacob JO, Tijani JO, Suleiman MAT. A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Appl Water Sci* 2021;11:1–41. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01370-z>.
- [4] Zhou XQ, Hayat Z, Zhang DD, Li MY, Hu S, Wu Q, et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture. *Processes* 2023;11:1193. <https://doi.org/10.3390/pr11041193>.
- [5] Manabeng M, Mwankemwa BS, Ocaya RO, Motaung TE, Malevu TD. A Review of the impact of zinc oxide nanostructure morphology on perovskite solar cell performance. *Processes* 2022;10:1803. <https://doi.org/10.3390/pr10091803>.
- [6] Praca zbiorowa, redakcja naukowa Deja J. *Beton. Technologie i metody badań*. Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu; 2020.
- [7] Brylicki W, Brylska E, Gawlicki M, Kotwica Ł, Łagosz A, Łój G, et al. *Podstawy technologii materiałów budowlanych i metody badań*. Kraków: Wydawnictwa AGH; 2022.
- [8] Kurdowski W. *Podstawy chemiczne mineralnych materiałów budowlanych i ich właściwości*. Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu; 2018.
- [9] Kurdowski W. *Chemia cementu i betonu*. Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu; 2010.
- [10] Liu J, Jin H, Gu C, Yang Y. Effects of zinc oxide nanoparticles on early-age hydration and the mechanical properties of cement paste. *Constr Build Mater* 2019;217:352–62. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.027>.
- [11] Keppert M, Jerman M, Scheinherrová L, Reiterman P, Doušová B, Černý R. Influence of free and sorbed zinc on cement hydration. *J Therm Anal Calorim* 2019;138:1935–43. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08200-0>.
- [12] Ghafari E, Ghahari SA, Feng Y, Severgnini F, Lu N. Effect of Zinc oxide and Al-Zinc oxide nanoparticles on the rheological properties of cement paste. *Compos B Eng* 2016;105:160–6. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.040>.
- [13] Li X, Li J, Lu Z, Chen J. Properties and hydration mechanism of cement pastes in presence of nano-ZnO. *Constr Build Mater* 2021;289:123080. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123080>.

- [14] Kumar M, Bansal M, Garg R. An overview of beneficiary aspects of zinc oxide nanoparticles on performance of cement composites. *Mater Today Proc* 2021;43:892–8. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.215>.
- [15] Hocaoglu İ. Self-cooling mortar production with zinc oxide nanoparticles additive and investigation of the DC application when early-age hydration. *Eur J Environ Civil Eng* 2023;27:3586–602. <https://doi.org/10.1080/19648189.2022.2144464>.
- [16] Li X, Scrivener KL. Impact of ZnO on C<sub>3</sub>S hydration and C-S-H morphology at early ages. *Cem Concr Res* 2022;154:106734. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106734>.
- [17] Tamashiro JR, Angel de la Rubia M, Rubio-Marcos F, Rojas-Hernandez RE, Silva LHP, de Paiva FFG, et al. Doping engineering for controlled hydration and mechanical properties in Portland cement mortar with ultra-low ZnO concentration. *J Build Eng* 2023;78:107748. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107748>.
- [18] Wei Y, Wu Q, Meng H, Zhang Y, Cao C. Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO<sub>2</sub>-based building materials. *RSC Adv* 2023;13:20584–97. <https://doi.org/10.1039/D2RA07839B>.
- [19] Tena-Santafé VM, Fernández JM, Fernández-Acevedo C, Oroz-Mateo T, Navarro-Blasco Í, Álvarez JI. Development of photocatalytic coatings for building materials with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO nanoparticles. *Catalysts* 2023;13:1412. <https://doi.org/10.3390/catal13111412>.
- [20] Fang Y, Shu C, Yang L, Xue C, Luo P, Xu X. Preparation and Properties of Magnesium Cement-Based Photocatalytic Materials. *Catalysts* 2022;12:420. <https://doi.org/10.3390/catal12040420>.
- [21] Afonso C, Lima O, Segundo IR, Landi S, Margalho É, Homem N, et al. Effect of iron-doping on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Catalysts* 2022;13:58. <https://doi.org/10.3390/catal13010058>.
- [22] Wang Y, Wang X, Niu D, Niu Y, Xia H, Wang Y. Effect of photocatalyst on rheological behavior and NO degradation capacity of asphalt binder. *Catalysts* 2023;13:1083. <https://doi.org/10.3390/catal13071083>.
- [23] Rubio-Avalos J-C. Antibacterial Metakaolin-Based Geopolymer Cement. In: *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Martirena F, Favier A, Scrivener K (Eds). Springer, Dordrecht; 2018, pp. 398–403. [https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9\\_64](https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_64).
- [24] Acikbas G, Calis Acikbas N. Copper oxide- and copper-modified antibacterial ceramic surfaces. *J Am Ceram Soc* 2022;105:873–87. <https://doi.org/10.1111/jace.18149>.
- [25] Liao G, He Y. Photocatalytic antibacterial performance of diatomite/nano-TiO<sub>2</sub> composite doped cement-based material. *Funct Mater* 2021;28:729–36. <https://doi.org/10.15407/fm28.04.729>.

- [26] Schifano E, Cavallini D, De Bellis G, Bracciale MP, Felici AC, Santarelli ML, et al. Antibacterial effect of zinc oxide-based nanomaterials on environmental biodeteriogens affecting historical buildings. *Nanomaterials* 2020;10:335. <https://doi.org/10.3390/nano10020335>.
- [27] La Russa MF, Macchia A, Ruffolo SA, De Leo F, Barberio M, Barone P, et al. Testing the antibacterial activity of doped TiO<sub>2</sub> for preventing biodeterioration of cultural heritage building materials. *Int Biodeterior Biodegradation* 2014;96:87–96. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.10.002>.
- [28] Voicu G, Tiuca G-A, Badanoiu A-I, Holban A-M. Nano and mesoscopic SiO<sub>2</sub> and ZnO powders to modulate hydration, hardening and antibacterial properties of portland cements. *J Build Eng* 2022;57:104862. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104862>.
- [29] Kang X, Ye H. Composition, nanostructure and stability of Cu-modified C-A-S-H in antibacterial alkali-activated slag. *Cem Concr Res* 2023;172:107256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107256>.
- [30] Jędrzejczak P, Parus A, Balicki S, Kornaus K, Janczarek M, Wilk KA, et al. The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions. *Mater Res Bull* 2023;160:112139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112139>.
- [31] Hung Anh LD, Pásztor Z. An overview of factors influencing thermal conductivity of building insulation materials. *J Build Eng* 2021;44:102604. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102604>.
- [32] Goodhew S, Boutouil M, Streiff F, Le Guern M, Carfrae J, Fox M. Improving the thermal performance of earthen walls to satisfy current building regulations. *Energy Build* 2021;240:110873. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.110873>.
- [33] Abu-Jdayil B, Mourad A-H, Hittini W, Hassan M, Hameedi S. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview. *Constr Build Mater* 2019;214:709–35. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.102>.
- [34] Stanaszek-Tomal E. Anti-smog building and civil engineering structures. *Processes* 2021;9:1446. <https://doi.org/10.3390/pr9081446>.
- [35] Saini A, Ratan JK. Formulation and evaluation of surface-fluorinated micro-sized-TiO<sub>2</sub> based self-cleaning cement: Characterization, self-cleaning, depollution and antimicrobial study. *Chem Papers* 2022;76:3201–14. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02093-4>.
- [36] Tobaldi DM, Graziani L, Seabra MP, Henriet L, Ferreira P, Quagliarini E, et al. Functionalised exposed building materials: Self-cleaning, photocatalytic and biofouling abilities. *Ceram Int* 2017;43:10316–25. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.061>.
- [37] Rabajczyk A, Zielecka M, Klapsa W, Dziechciarz A. Self-cleaning coatings and surfaces of modern building materials for the removal of some air pollutants. *Materials* 2021;14:2161. <https://doi.org/10.3390/ma14092161>.

- [38] Coffetti D, Crotti E, Coppola L. Long-term properties of self-cleaning alkali-activated slag-based mortars with titanium dioxide nanoparticles. *Constr Build Mater* 2023;392:131976. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131976>.
- [39] Dyshlyuk L, Babich O, Ivanova S, Vasilchenco N, Atuchin V, Korolkov I, et al. Antimicrobial potential of ZnO, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles in protecting building materials from biodegradation. *Int Biodeterior Biodegradation* 2020;146:104821. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104821>.
- [40] de Lucas-Gil E, Menéndez J, Pascual L, Fernández JF, Rubio-Marcos F. The benefits of the ZnO/clay composite formation as a promising antifungal coating for paint applications. *Appl Sci (Switzerland)* 2020;10:1322. <https://doi.org/10.3390/app10041322>.
- [41] Rosendo FRGV, Pinto LIF, de Lima IS, Trigueiro P, Honório LM de C, Fonseca MG, et al. Antimicrobial efficacy of building material based on ZnO/palygorskite against Gram-negative and Gram-positive bacteria. *Appl Clay Sci* 2020;188:105499. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105499>.
- [42] Guzmán-Carrillo HR, Manzano-Ramírez A, Fernández-Jiménez A, Lodeiro IG. ZnO nanoparticles for photocatalytic application in alkali-activated materials. *Molecules* 2020;25:5519. <https://doi.org/10.3390/molecules25235519>.
- [43] Augustyniak A, Jabłońska J, Cendrowski K, Głowacka A, Stephan D, Mijowska E, et al. Investigating the release of ZnO nanoparticles from cement mortars on microbiological models. *Appl Nanosci* 2022;12:489–502. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01695-w>.
- [44] Pastor A, Balbuena J, Cruz-Yusta M, Pavlovic I, Sánchez L. ZnO on rice husk: A sustainable photocatalyst for urban air purification. *Chem Eng J* 2019;368:659–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.012>.
- [45] Singh VP, Sandeep K, Kushwaha HS, Powar S, Vaish R. Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites. *Constr Build Mater* 2018;158:285–94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.035>.
- [46] Loh K, Gaylarde CC, Shirakawa MA. Photocatalytic activity of ZnO and TiO<sub>2</sub> ‘nanoparticles’ for use in cement mixes. *Constr Build Mater* 2018;167:853–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.103>.
- [47] Ortega-Nieto C, Losada-Garcia N, Prodan D, Furtos G, Palomo JM. Recent advances on the design and applications of antimicrobial nanomaterials. *Nanomaterials* 2023;13:2406. <https://doi.org/10.3390/nano13172406>.
- [48] Noeiaghahi T, Dhami N, Mukherjee A. Nanoparticles surface treatment on cemented materials for inhibition of bacterial growth. *Constr Build Mater* 2017;150:880–91. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.046>.
- [49] Bica BO, de Melo JVS. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). *Constr Build Mater* 2020;252:119120. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119120>.

- [50] Senff L, Tobaldi DM, Lemes-Rachadel P, Labrincha JA, Hotza D. The influence of TiO<sub>2</sub> and ZnO powder mixtures on photocatalytic activity and rheological behavior of cement pastes. *Constr Build Mater* 2014;65:191–200. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.121>.
- [51] Amor F, Baudys M, Racova Z, Scheinherrová L, Ingrisova L, Hajek P. Contribution of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete. *Case Stud Constr Mater* 2022;16:e00965. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>.
- [52] Aldeen TS, Ahmed Mohamed HE, Maaza M. ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. *J Phys Chem Solids* 2022;160:110313. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110313>.
- [53] Shankar AN, Mandal P. Mechanical and photocatalytic properties of cement composites containing metal and oxide nanoparticles. *J Mater Eng Perform* 2024;33:3559–3569. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08237-1>.
- [54] Sayed DG, El-Hosiny FI, El-Gamal SMA, Hazem MM, Ramadan M. Synergetic impacts of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the performance of alkali-activated slag against fire, gamma rays, and some microorganisms. *J Build Eng* 2022;57:104947. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104947>.
- [55] Najafi Kani E, Rafiean AH, Alishah A, Hojjati Astani S, Ghaffar SH. The effects of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the mechanical, physical and microstructure of cementitious composites. *Constr Build Mater* 2021;266:121137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121137>.
- [56] Chen J, Kou S, Poon C. Hydration and properties of nano-TiO<sub>2</sub> blended cement composites. *Cem Concr Compos* 2012;34:642–9. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.009>.
- [57] Nayak CB, Taware PP, Jagadale UT, Jadhav NA, Morkhade SG. Effect of SiO<sub>2</sub> and ZnO nano-composites on mechanical and chemical properties of modified concrete. *Iran J Sci Technol - Trans Civ Eng* 2022;46:1237–47. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00694-9>.
- [58] Liu B, Lu X, Meng H, Pan G, Li D. Dispersion of in-situ controllably grown nano-SiO<sub>2</sub> in alkaline environment for improving cement paste. *Constr Build Mater* 2023;369:130460. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130460>.
- [59] Banach M. Building materials with antifungal efficacy enriched with silver nanoparticles. *Chem Sci J* 2014;5:1000085. <https://doi.org/10.4172/2150-3494.1000085>.
- [60] Wang H, Zhang L, Wang D, Geng D, Zhang M, Du W, et al. Dispersion of graphene oxide and its application prospect in cement-based materials: A review. *J Dispers Sci Technol* 2023;44:392–405. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1948423>.
- [61] Chuah S, Li W, Chen SJ, Sanjayan JG, Duan WH. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments. *Constr Build Mater* 2018;161:519–27. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.154>.

- [62] Muthukumarana TV, Arachchi MAVHM, Somarathna HMCC, Raman SN. A review on the variation of mechanical properties of carbon fibre-reinforced concrete. *Constr Build Mater* 2023;366:130173. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130173>.
- [63] Janus M, Kusiak-Nejman E, Rokicka-Konieczna P, Markowska-Szczupak A, Zajac K, Morawski AW. Bacterial inactivation on concrete plates loaded with modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light irradiation. *Molecules* 2019;24:3026. <https://doi.org/10.3390/molecules24173026>.
- [64] Jędrzejczak P, Janczarek M, Parus A, Gapiński B, Hotěk P, Fiala L, et al. Carbon-modified TiO<sub>2</sub> as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties. *J Build Eng* 2023;78:107747. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107747>.
- [65] Kumar R, Umar A, Kumar G, Nalwa HS. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. *Ceram Int* 2017;43:3940–61. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.062>.
- [66] Qiu L, Dong S, Ashour A, Han B. Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review. *Constr Build Mater* 2020;260:120456. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120456>.
- [67] Kirthika SK, Goel G, Matthews A, Goel S. Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector. *Prog Mater Sci* 2023;133:101065. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101065>.
- [68] Li X, Wang L, Liu Y, Li W, Dong B, Duan WH. Dispersion of graphene oxide agglomerates in cement paste and its effects on electrical resistivity and flexural strength. *Cem Concr Compos* 2018;92:145–54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.008>.
- [69] Triana-Camacho DA, Quintero-Orozco JH, Mejía-Ospino E, Castillo-López G, García-Macías E. Piezoelectric composite cements: Towards the development of self-powered and self-diagnostic materials. *Cem Concr Compos* 2023;139:105063. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105063>.
- [70] Rodwihok C, Suwannakeaw M, Charoensri K, Wongratanaphisan D, Woon Woo S, Kim HS. Alkali/zinc-activated fly ash nanocomposites for dye removal and antibacterial applications. *Bioresour Technol* 2021;331:125060. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125060>.
- [71] Feng S, Song J, Liu F, Fu X, Guo H, Zhu J, et al. Photocatalytic properties, mechanical strength and durability of TiO<sub>2</sub>/cement composites prepared by a spraying method for removal of organic pollutants. *Chemosphere* 2020;254:126813. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126813>.
- [72] Kumar M, Elqahtani ZM, Alrowaili ZA, Al-Buriah MS, Kebaili I, Boukhris I, et al. Photocatalytic BiVO<sub>4</sub>-cement composites for dye degradation. *J Electron Mater* 2023;52:4672–85. <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10408-8>.

- [73] Pedersen PD, Lock N, Jensen H. Removing NO<sub>x</sub> pollution by photocatalytic building materials in real-life: Evaluation of existing field studies. *J. Photocatalysis* 2021;2:84–96. <https://doi.org/10.2174/2665976X02666210308151731>.
- [74] Zhang J, Tan H, Deng X. NO<sub>x</sub> removal ability of photocatalytic cement-based materials with porous structure. *J Clean Prod* 2022;377:134396. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134396>.
- [75] Horszczaruk E, Łukowski P, Seul C. Influence of dispersing method on the quality of nano-admixtures homogenization in cement matrix. *Materials* 2020;13:4865. <https://doi.org/10.3390/ma13214865>.
- [76] Luo Z, Li W, Li P, Wang K, Shah SP. Investigation on effect of nanosilica dispersion on the properties and microstructures of fly ash-based geopolymer composite. *Constr Build Mater* 2021;282:122690. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122690>.
- [77] Bastos G, Patiño-Barbeito F, Patiño-Cambeiro F, Armesto J. Nano-inclusions applied in cement-matrix composites: A review. *Materials* 2016;9:1015. <https://doi.org/10.3390/ma9121015>.
- [78] Mahmood RA, Kockal NU. Nanoparticles used as an ingredient in different types of concrete. *SN Appl Sci* 2021;3:529. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04461-3>.
- [79] Shrestha S, Wang B, Dutta P. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Adv Colloid Interface Sci* 2020;279:102162. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102162>.
- [80] Korayem AH, Tourani N, Zakertabrizi M, Sabziparvar AM, Duan WH. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. *Constr Build Mater* 2017;153:346–57. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>.
- [81] Wang X, Sun T, Zhu H, Han T, Wang J, Dai H. Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles. *J Environ Manage* 2020;267:110656. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110656>.
- [82] Fatehah MO, Aziz HA, Stoll S. Stability of ZnO nanoparticles in solution. Influence of pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. *J Colloid Sci* 2014;3:75–84. <https://doi.org/10.1166/jcsb.2014.1072>.
- [83] Wang R, Sun R, Zhao L, Zhang T, Kong X, Fu Y. Investigation of the dispersion of reduced graphene oxide in cementitious composites under different mixing strategies. *J Build Eng* 2023;77:107447. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107447>.
- [84] Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Constr Build Mater* 2018;175:483–95. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>.
- [85] Vollath D. Agglomeration and aggregation of nanoparticles. *Nanoarchitectonics* 2023;1:45–57. <https://doi.org/10.37256/nat.4220233222>.
- [86] Metaxa ZS, Tolkou AK, Efstathiou S, Rahdar A, Favvas EP, Mitropoulos AC, et al. Nanomaterials in cementitious composites: An update. *Molecules* 2021;26:1430. <https://doi.org/10.3390/molecules26051430>.

- [87] Yang T, Liu B, Li L, Gan X, Lu L, Li Y. Agglomeration behavior of colloidal nano-silica and its effect on pore structure, mechanical properties and shrinkage of cement mortar. *Constr Build Mater* 2023;409:133865. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133865>.
- [88] Musić S, Popović S, Maljković M, Dragčević Đ. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide. *J Alloys Compd* 2002;347:324–32. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00792-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00792-2).
- [89] Valtsifer VA, Sivtseva AV, Kondrashova NB, Shamsutdinov AS, Averkina AS, Valtsifer IV, et al. Influence of synthesis conditions on the properties of zinc oxide obtained in the presence of nonionic structure-forming compounds. *Nanomaterials* 2023;13:2537. <https://doi.org/10.3390/nano13182537>.
- [90] Silatikunsatid T, Jaitanong N, Narkeitipan S. A study on influence of zinc oxide in cement composite materials. *Key Eng Mater* 2018;772:95–9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.772.95>.
- [91] Liu C, Su X, Wu Y, Zheng Z, Yang B, Luo Y, et al. Effect of nano-silica as cementitious materials-reducing admixtures on the workability, mechanical properties and durability of concrete. *Nanotechnol Rev* 2021;10:1395–409. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0097>.
- [92] Kalliola A, Vehmas T, Liitiä T, Tamminen T. Alkali-O<sub>2</sub> oxidized lignin – A bio-based concrete plasticizer. *Ind Crops Prod* 2015;74:150–7. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.056>.
- [93] Huang C, Ma J, Zhang W, Huang G, Yong Q. Preparation of lignosulfonates from biorefinery lignins by sulfomethylation and their application as a water reducer for concrete. *Polymers (Basel)* 2018;10:841. <https://doi.org/10.3390/polym10080841>.
- [94] Arel HŞ. The effect of lignosulfonates on concretes produced with cements of variable fineness and calcium aluminate content. *Constr Build Mater* 2017;131:347–60. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.089>.
- [95] Gupta C, Nadelman E, Washburn NR, Kurtis KE. Lignopolymer superplasticizers for low-CO<sub>2</sub> cements. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5:4041–9. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00021>.
- [96] Li S, Li Z, Zhang Y, Liu C, Yu G, Li B, et al. Preparation of concrete water reducer via fractionation and modification of lignin extracted from pine wood by formic acid. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5:4214–22. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00194>.
- [97] Zhu W, Feng Q, Luo Q, Bai X, Lin X, Zhang Z. Effects of PCE on the dispersion of cement particles and initial hydration. *Materials* 2021;14:3195. <https://doi.org/10.3390/ma14123195>.
- [98] Breilly D, Fadlallah S, Froidevaux V, Colas A, Allais F. Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete. *Constr Build Mater* 2021;301:124065. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124065>.



- [99] Honert D, Heller T, Müller T. Milling aid for cement clinker based on polycarboxylate ethers and/or lignosulphonates. EP2914560A1, 2013.
- [100] Morena AG, Tzanov T. Antibacterial lignin-based nanoparticles and their use in composite materials. *Nanoscale Adv* 2022;4:4447–69. <https://doi.org/10.1039/D2NA00423B>.
- [101] Sholahuddin S, Arinawati DY, Nathan VK, Asada C, Nakamura Y. Antioxidant and antimicrobial activities of lignin-derived products from all steam-exploded palm oil mill lignocellulosic biomass waste. *Chem Biol Technol Agric* 2024;11:5. <https://doi.org/10.1186/s40538-023-00529-x>.
- [102] Klapiszewski Ł, Klapiszewska I, Ślosarczyk A, Jesionowski T. Lignin-based hybrid admixtures and their role in cement composite fabrication. *Molecules* 2019;24:3544. <https://doi.org/10.3390/molecules24193544>.
- [103] El Achkar T, Greige-Gerges H, Fourmentin S. Basics and properties of deep eutectic solvents: A review. *Environ Chem Lett* 2021;19:3397–408. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01225-8>.
- [104] Hansen BB, Spittle S, Chen B, Poe D, Zhang Y, Klein JM, et al. Deep Eutectic Solvents: A review of fundamentals and applications. *Chem Rev* 2021;121:1232–85. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.
- [105] Mobin M, Aslam J, Alam R. Anti-corrosive properties of Poly(aniline-co-2,3-xylidine)/ZnO nanocomposite coating on low-carbon steel. *J Adhes Sci Technol* 2017;31:749–69. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1231395>.
- [106] Wang J, Liu C, Qian B. A novel L-histidine based ionic liquid (LHIL) as an efficient corrosion inhibitor for mild steel. *RSC Adv* 2022;12:2947–58. <https://doi.org/10.1039/D1RA08275B>.
- [107] Guo H, Sun W, Zhang Q, Wu Y, Wu D, Liu Y, et al. Imidazolium ionic liquid bearing urea moiety as a new corrosion inhibitor of mild steel. *J Mol Liq* 2021;334:116484. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116484>.

## 10. Aktywność naukowa

### 10.1. Dane personalne i teleadresowe

Imię i nazwisko: Izabela Klapiszewska (z d. Majchrzak)

Tytuł naukowy: magister inżynier

E-mail: izabela.klapiszewska@put.poznan.pl

### 10.2. Przebieg wykształcenia

I Liceum Ogólnokształcące w Wągrowcu im. Powstańców Wielkopolskich, profil: <i>biologiczno-chemiczny</i>	2006–2009
Studia inżynierskie Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej Kierunek: <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i>	2009–2013
Studia magisterskie Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Kierunek: <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i> , Specjalność: <i>Inżynieria Bioprocessów i Biomateriałów</i>	2013–2014
Studia inżynierskie Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Kierunek: <i>Budownictwo</i>	2014–2018
Studia magisterskie Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Kierunek: <i>Construction Technology Management</i>	2018–2019

### 10.3. Doświadczenie zawodowe

Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Spółka z o.o. w Wągrowcu <i>praktykant</i>	1.07.2011 –31.07.2011
Henkel Polska Operations Sp. z o.o., Zakład Produkcyjny Wrząca <i>praktykant</i>	1.07.2012 –31.07.2012
Urząd Gminy w Wągrowcu <i>praktykant</i>	1.07.2013 –31.07.2013
Przedsiębiorstwo Budowlane Wiktor Walkowiak, Wągrowiec <i>praktykant</i>	1.07.2017 –31.07.2017
Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska <i>asystent</i>	1.10.2018 –31.12.2019

Politechnika Poznańska,  
Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu  
asystent

od 1.01.2020  
–chwili obecnej

#### 10.4. Publikacje naukowe

1. Klapiszewski Ł., Wysokowski M., **Majchrzak I.**, Szatkowski T., Nowacka M., Siwińska–Stefańska K., Szwarc–Rzepka K., Bartczak P., Ehrlich H., Jesionowski T., *Preparation and characterization of multifunctional chitin/lignin material*, Journal of Nanomaterials 2013 (2013) 425726. IF<sub>2012</sub> = 1,547; IF = 3,8; MNiSW = 20
2. Wysokowski M., Klapiszewski Ł., Moszyński D., Bartczak P., Szatkowski T., **Majchrzak I.**, Siwińska-Stefańska K., Bezhenov V.V., Jesionowski T., *Modification of chitin with kraft lignin and development of new biosorbents for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions*, Marine Drugs 12 (2014) 2245–2268. IF<sub>2013</sub> = 3,512; IF = 4,9; MNiSW = 100
3. Klapiszewski Ł., Rzemieniecki T., Krawczyk M., Malina D., Norman M., Zdarta J., **Majchrzak I.**, Dobrowolska A., Czaczyk K., Jesionowski T., *Kraft lignin/silica-AgNPs as a functional material with antibacterial activity*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 134 (2015) 220–228. IF<sub>2014</sub> = 4,152; IF = 5,4; MNiSW = 100
4. Bartczak P., Klapiszewski Ł., Wysokowski M., **Majchrzak I.**, Czernicka W., Piasecki A., Ehrlich H., Jesionowski T., *Treatment of model solutions and wastewater containing selected hazardous metal ions using a chitin/lignin hybrid material as an effective sorbent*, Journal of Environmental Management 204 (2017) 300–310. IF<sub>2016</sub> = 4,010; IF = 8,0; MNiSW = 200
5. **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T., *Production of cement composites using alumina-lignin hybrid materials admixture*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 55 (2019) 1401–1412. IF<sub>2018</sub> = 1,062; IF = 1,5; MNiSW = 70
6. Klapiszewski Ł., **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Jesionowski T., *Lignin-based hybrid admixtures and their role in cement composites fabrication*, Molecules 24 (2019) 3544. IF<sub>2018</sub> = 3,060; IF = 4,2; MNiSW = 140
7. Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Jędrzejczak P., Klapiszewski Ł., Jesionowski T., *Biopolymer-based hybrid materials as effective admixtures for cement composites*, Polymers 12 (2020) 1180. IF<sub>2019</sub> = 3,426; IF = 4,7; MNiSW = 100
8. **Klapiszewska I.**, Ratajczak M., Thomas M., Szymkuć W., *Zdalne nauczanie przedmiotów praktycznych na kierunku budownictwo – problemy i wyzwania*, Przegląd Budowlany 11 (2020) 68–71. MNiSW = 40
9. **Klapiszewska I.**, Parus A., Ławniczak Ł., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignin hybrid admixtures*, Cement and Concrete Composites 124 (2021) 104250. IF<sub>2020</sub> = 7,586; IF = 10,8; MNiSW = 200
10. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Jesionowski T., *Progress of functionalized TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review*, Chemical Engineering Journal 430 (2022) 132062. IF<sub>2020</sub> = 13,273; IF = 13,3; MNiSW = 200

11. Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Klapiszewski Ł., *Influence of nanosilica and binary oxide systems on the selected physical and mechanical properties of cement composites*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 58 (2022) 144184. IF<sub>2021</sub> = 1,047; IF = 1,5; MNiSW = 70
12. **Klapiszewska I.**, Kubiak A., Parus A., Janczarek M., Ślosarczyk A., *The in-situ hydrothermal and microwave syntheses of zinc oxides for functional cement composites*, Materials 15 (2022) 1069. IF<sub>2021</sub> = 3,748; IF = 3,1; MNiSW = 140
13. **Klapiszewska I.**, Ławniczak Ł., Parus A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Zinc oxide as a functional admixture to cement composites*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 58 (2022) 145565. IF<sub>2021</sub> = 1,047; IF = 1,5; MNiSW = 70
14. Tomaszewska J., Wieczorek M., Skórczewska K., **Klapiszewska I.**, Lewandowski K., Klapiszewski Ł., *Preparation, characterization and tailoring properties of poly(vinyl chloride) composites with the addition of functional halloysite-lignin hybrid materials*, Materials 15 (2022) 8102. IF<sub>2021</sub> = 3,748; IF = 3,1; MNiSW = 140
15. **Klapiszewska I.**, Ławniczak Ł., Balicki S., Gapiński B., Wieczorowski M., Wilk K.A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites*, Journal of Materials Research and Technology 24 (2023) 2239–2264. IF<sub>2021</sub> = 6,267; IF = 6,2; MNiSW = 100
16. Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Skowrońska D., Janczarek M., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., *A comprehensive review of building materials modified with metal and metal oxide nanoparticles against microbial multiplication and growth*, Chemical Engineering Journal 466 (2023) 143276. IF<sub>2022</sub> = 15,1; IF = 13,3; MNiSW = 200
17. **Klapiszewska I.**, Balicki S., Wilk K.A., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Statistical approach to the production of cement composites doped with ZnO and ZnO-based materials*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 59 (2023) 168352. IF<sub>2022</sub> = 1,5; IF = 1,5; MNiSW = 70
18. Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Parus A., Balicki S., Kornaus K., Gapiński B., Wieczorowski M., Wilk K.A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., *Antimicrobial action and chemical and physical properties of CuO-doped engineered cementitious composites*, Scientific Reports 13 (2023) 10404. IF<sub>2021</sub> = 4,996; IF = 3,8; MNiSW = 140
19. Ślosarczyk A., Fořt J., **Klapiszewska I.**, Thomas M., Klapiszewski Ł., Černý R., *A literature review of the latest trends and perspectives regarding alkali-activated materials in terms of sustainable development*, Journal of Materials Research and Technology 25 (2023) 5394–5425. IF<sub>2022</sub> = 6,4; IF = 6,2; MNiSW = 100
20. Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Jędrzejczak P., Jędrzejczak W., Klapiszewski Ł., *Synthesis and characterization of eco-efficient alkali-activated composites with self-cleaning properties for sustainable construction*, Molecules 28 (2023) 6066. IF<sub>2022</sub> = 4,6; IF = 4,2; MNiSW = 140
21. **Klapiszewska I.**, Latos P., Parus A., Balicki S., Lodowski P., Wilk K.A., Jesionowski T., Chrobok A., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *New insights into sustainable cementitious composites doped with a hybrid system based on zinc oxide and a designable deep eutectic solvent*, Journal of Materials Research and Technology 27 (2023) 542–563. IF<sub>2022</sub> = 6,4; IF = 6,2; MNiSW = 100

22. Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Parus A., Lubianiec O., Klapiszewski Ł., *Alkali-activated materials doped with ZnO: Physicomechanical and antibacterial properties*, *Materials* 16 (2023) 6224. IF<sub>2022</sub> = 3,4; IF = 3,1; MNiSW = 140
23. Tomaszewska J., Mirowski J., Wilczewski S., **Klapiszewska I.**, Parus A., Klapiszewski Ł., *Hydroxyapatite-lignin hybrid systems as improved poly(vinyl chloride) fillers: From preparation to application*, *International Journal of Biological Macromolecules* 266 (2024) 131190. IF = 7,7; MNiSW = 100.
24. Janczarek M., Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Riha J., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., *Airborne bioaerosols in healthcare facilities – transmission routes and mitigation strategies. A review*, *Journal of Building Engineering* 97 (2024) 111015. IF = 6,7; MNiSW = 140.
25. Goliszek M., Podkościelna B., Rybiński P., **Klapiszewska I.**, Klepka T., Masek A., Klapiszewski Ł., *Toward a green economy: Lignin-based hybrid materials as functional additives in flame-retardant polymer coatings*, *Journal of Polymer Research – artykuł zaakceptowany do opublikowania 11.10.2024 r.* IF = 2,6; MNiSW = 70.

### 10.5. Rozdziały w monografiach

1. **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T., *Charakterystyka układów SiO<sub>2</sub>-lignina oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-lignina jako potencjalnych domieszek do kompozytów cementowych*, w: *Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, praca zbiorowa pod redakcją prof. dra hab. Zbigniewa Hubickiego, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2019, str. 422–435. ISBN: 978-83-227-9219-3.
2. **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., *Materiały hybrydowe TiO<sub>2</sub>-lignina – od otrzymywania do potencjalnego zastosowania*, w: *Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, praca zbiorowa pod redakcją prof. dra hab. Zbigniewa Hubickiego, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2020, str. 365–370. ISBN: 978-83-227-9369-5.
3. **Klapiszewska I.**, Piotrowska R., Jaskulski P., Ślosarczyk A., *Charakterystyka fizykochemiczna kompozytów cementowych z domieszką nanotlenku cynku*, w: *Nauka i Przemysł: metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, praca zbiorowa pod redakcją prof. dra hab. Zbigniewa Hubickiego, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2021, str. 252–257, ISBN: 978-83-227-9504-0.
4. **Klapiszewska I.**, Lubianiec O., Ślosarczyk A., *Kompozyty cementowe domieszkowane tlenkiem cynku – obecny stan wiedzy, wyzwania i możliwości*, w: *Nauka i Przemysł: metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, praca zbiorowa pod redakcją prof. dra hab. Zbigniewa Hubickiego, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2022, str. 142–145, ISBN: 978-83-227-9602-3
5. **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., *Wpływ różnych form tlenku cynku na wczesną hydratację oraz właściwości mechaniczne i antybakteryjne kompozytów cementowych*, w: *Monografie Technologii Betonu*, redakcja – prof. Jana Deja, dr inż. Bożena Środa, Paulina Gos, Grzegorz Krechowicki, Dariusz Konieczny i Zbigniew Pilch, wydawca –

Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2023, str. 703-714, ISBN: 978-83-61331-47-6.

6. Wieczorek M., Mirowski J., Wilczewski S., **Klapiszewska I.**, Tomaszewska J., *Modification of wood composites based on PVC/HDPE blends with halloysite nanotubes*, w: Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry Proceedings APGIP-12, praca zbiorowa pod redakcją O. Grynshyn, Wydawnictwo Lwowskie Politechniki Lwowskiej, Lwów 2024, str. 181–184, ISBN 978-966-941-948-4.

## 10.6. Patenty i zgłoszenia patentowe

1. Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ehrlich H., Wysokowski M., **Majchrzak I.**, *Multifunkcjonalne biomateriały chityna–lignosulfonian oraz sposób ich otrzymywania*, zgłoszenie P.404661 z dnia 12.07.2013. Patent przyznano decyzją z dnia 21.12.2016, numer prawa wyłącznego: 226465
2. Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ehrlich H., Wysokowski M., **Majchrzak I.**, *Multifunkcjonalne biomateriały chityna–lignina oraz sposób ich otrzymywania*, zgłoszenie P.404660 z dnia 12.07.2013. Patent przyznano decyzją z dnia 2.03.2017, numer prawa wyłącznego: 226585
3. Chrobok A., **Klapiszewska I.**, Latos P., Ślosarczyk A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., *Sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszkowanych cieczami jonowymi*, zgłoszenie P.444157 z dnia 20.03.2023
4. Chrobok A., **Klapiszewska I.**, Latos P., Ślosarczyk A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., *Sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszkowanych mieszaninami głęboko eutektycznymi i tlenkami metali*, zgłoszenie P.444513 z dnia 19.04.2023

## 10.7. Konferencje naukowe o zasięgu krajowym i międzynarodowym

1. Klapiszewski Ł., **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Jesionowski T., *Nowa generacja domieszek do zapraw cementowych wytworzonych z wykorzystaniem nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych*, VI Ogólnopolska konferencja naukowa INNOWACJE W PRAKTYCE z VIII Wystawą Innowacyjnych Rozwiązań Urzędzeń Badawczo-Pomiarowych i Nowych Technologii, Lublin, 4–5.04.2019 – **wykład sekcijny**
2. Klapiszewski Ł., **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Jesionowski T., *Nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe jako funkcjonalne domieszki do zapraw cementowych*, Fizykochemia Granic Faz – Metody Instrumentalne, Lublin, 13-17.05.2019 – **wykład sekcijny**
3. **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T., *Charakterystyka układów SiO<sub>2</sub>-lignina oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-lignina jako potencjalnych domieszek do kompozytów cementowych*, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 25-27.06.2019 – **poster**
4. **Klapiszewska I.**, Łabędzka A., Ślosarczyk A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., *Kompozyty cementowe zawierające nieorganiczno-organiczne domieszki jako materiały*

- dla budownictwa zrównoważonego*, BioOrg – III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 7.12.2019 – **poster**
5. **Klapiszewska I.**, Piotrowska R., Jaskulski P., Ślosarczyk A., *Charakterystyka fizykochemiczna kompozytów cementowych z domieszką nanotlenku cynku*, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe, Lublin (on-line), 29-30.06.2021 – **komunikat**
  6. **Klapiszewska I.**, Ławniczak Ł., Parus A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Tlenek cynku jako funkcjonalna domieszka do kompozytów cementowych*, Fizykochemia Granic Faz – metody instrumentalne, Lublin, 22-26.08.2021 – **poster**
  7. Klapiszewski Ł., **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Jesionowski T., *Nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe z udziałem ligniny jako funkcjonalne domieszki do kompozytów cementowych*, XLV Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne *Chemistry for Agriculture*, Karpacz, 21-24.11.2021 – **poster**
  8. **Klapiszewska I.**, Lubianiec O., Ślosarczyk A., *Kompozyty cementowe domieszkowane tlenkiem cynku – obecny stan wiedzy, wyzwania i możliwości*, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe, Lublin (on-line), 28-29.06.2022 – **komunikat**
  9. **Klapiszewska I.**, Parus A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Wpływ nanotlenku miedzi na wybrane właściwości kompozytów cementowych*, X Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, 11-14.05.2022 – **poster**
  10. **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., *Kompozyty cementowe domieszkowane tlenkiem cynku – wpływ metod wprowadzania i obecności superplastyfikatora*, BioOrg – IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 3.12.2022 – **poster**
  11. Ślosarczyk A., **Klapiszewska I.**, Klapiszewski Ł., *Niskoemisyjne kompozyty cementowe modyfikowane ditlenkiem tytanu*, BioOrg – IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 3.12.2022 – **poster**
  12. **Klapiszewska I.**, Balicki S., Wilk K.A., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Optymalizacja procesu wytwarzania kompozytów cementowych domieszkowanych tlenkiem cynku*, Fizykochemia Granic Faz – metody instrumentalne, Lublin, 16-20.04.2023 – **poster**
  13. **Klapiszewska I.**, Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Zinc oxide-based materials as functional admixtures for cement composites*, 2<sup>nd</sup> French-Polish Chemistry Congress, Montpellier (France), 28-31.08.2023 – **poster**
  14. Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., **Klapiszewska I.**, Ślosarczyk A., Jesionowski T., Riha J., *Construction materials modified with functional nano- and micromaterials with photocatalytic and antimicrobial properties*, 2<sup>nd</sup> French-Polish Chemistry Congress, Montpellier (France), 28-31.08.2023 – **poster**
  15. **Klapiszewska I.**, Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A., Jesionowski T., *Kompozyty cementowe domieszkowane mieszaniną głęboko eutektyczną i tlenkiem cynku*, Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej – PAIC, Zaniemyśl, 16-17.05.2024 – **poster**
  16. Wieczorek M., Mirowski J., Wilczewski S., **Klapiszewska I.**, Tomaszewska J., *Modification of wood composites based on PVC/HDPE blends with halloysite nanotubes*, XII International Scientific-Technical Conference *Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry* (APGIP-12), Lwów (Ukraina) 20-24.05.2024 – **poster**
  17. Wieczorek M., Tomaszewska J., Mirowski J., **Klapiszewska I.**, *Wpływ kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę i właściwości kompozytów PVC/HDPE z mączką*



drzewną, XLV Studencka Konferencja Naukowa pt. *Potencjał innowacyjny w inżynierii materiałowej i zarządzaniu produkcją*, Częstochowa, 23.05.2024 – **komunikat**

18. **Kłapiszewska I.**, Jesionowski T., Kłapiszewski Ł., Ślosarczyk A., *Modyfikacja tlenku cynku i jej wpływ na właściwości mechaniczne i antybakteryjne kompozytów cementowych*, XI Kongres Technologii Chemicznej, Poznań, 16-19.09.2024 – **komunikat**

### 10.8. Udział w projektach naukowych

1. Wykonawca w projekcie badawczym OPUS 5 nr 2013/09/B/ST8/00159 pt. *Zaawansowane funkcjonalne materiały hybrydowe krzemionka-lignina*, okres trwania: 2014-2018, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski.
2. Wykonawca w projekcie badawczym OPUS 19 nr 2019/35/B/ST8/02535 pt. *Projektowanie kompozytów cementowych domieszkowanych nano- i mikromateriałami funkcjonalnymi o właściwościach fotokatalitycznych i przeciwdrobnoustrojowych*, okres trwania: 2020-2024, kierownik projektu: dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP.
3. Wykonawca w projekcie badawczym OPUS 23 nr 2022/45/B/ST8/02288 pt. *Projektowanie kompozytów cementowych z wykorzystaniem zrównoważonych związków jonowych: Ocena właściwości strukturalnych i użytkowych*, okres trwania: 2023-2027, kierownik projektu: dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP.
4. Wykonawca w Interdyscyplinarnym Grantcie Rektorskim nr 0412/SIGR/6579 pt. *Opracowanie niskoemisyjnych mieszanek cementowo-popiołowych oraz cementowo-popiołowo-wapiennych aktywowanych ditlenkiem tytanu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i antyśmogowych dla budownictwa kubaturowego*, kierownik projektu: dr hab. inż. Agnieszka Ślosarczyk, prof. PP.
5. Kierownik w projekcie dla Młodej Kadry w ramach działań statutowych Politechniki Poznańskiej nr: 412/SBAD/0061 pt. *Projektowanie, wytwarzanie oraz ocena wytrzymałości i trwałości nowoczesnych rozwiązań materiałowych i technologii w budownictwie - aspekty praktyczne i teoretyczne*, w roku 2022.
6. Kierownik w projekcie dla Młodej Kadry w ramach działań statutowych Politechniki Poznańskiej nr: 412/SBAD/0081 pt. *Teoretyczny, numeryczny oraz doświadczalny aspekt nowoczesnych rozwiązań materiałowych w budownictwie*, w roku 2024.

### 10.9. Staże naukowe

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny	30.04.2022
grupa naukowa: prof. Kazimiera A. Wilk	–14.05.2022
Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny	12.08.2022
grupa naukowa: prof. Kazimiera A. Wilk	–31.08.2022



Czech Technical University in Prague	26.02.2023
staż w ramach Programu Erasmus+ Staff Mobility for Training	-11.03.2023
grupa naukowa: prof. Robert Černý	
University of Strasbourg, Institute for Supramolecular Science and Engineering	18.08.2023
	-28.08.2023
grupa naukowa: prof. Artur Ciesielski	
Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny	6.07.2024
grupa naukowa: prof. Anna Chrobok	-16.07.2024
Czech Technical University in Prague	19.08.2024
staż w ramach Programu Erasmus+ Staff Mobility for Training	-30.08.2024
grupa naukowa: prof. Robert Černý	

### 10.10. Nagrody i wyróżnienia

1. Stypendium Naukowe III stopnia Marszałka Województwa Wielkopolskiego w kategorii student, 2019 rok.
2. Laureatka Konkursu o Nagrodę Ministra Inwestycji i Rozwoju za prace dyplomowe, rozprawy doktorskie oraz publikacje krajowe w dziedzinach architektury i budownictwa, planowania i zagospodarowania przestrzennego oraz mieszkalnictwa – praca inżynierska pt. *Wpływ nanotlenku glinu na wybrane fizykomechaniczne właściwości kompozytów cementowych*, 2020 rok.
3. I Nagroda NOT w konkursie na Wyróżniającą się pracę dyplomową w obszarze techniki oraz organizacji produkcji i usług. Praca magisterska pt. *Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-lignin hybrid materials on the selected physico-mechanical properties of cement composites*, 2020 rok.
4. Nagroda indywidualna II stopnia JM Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe w roku 2022.
5. Nagroda indywidualna II stopnia JM Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe w roku 2023.
6. I miejsce w konkursie na najlepszy plakat zaprezentowany podczas Czwartego Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC – 2024, które odbyło się w dniach 16-17.05.2024 roku w Zaniemyślu.
7. I miejsce w konkursie na najlepszy poster w sekcji Inżynieria Materiałowa Studenckiej Konferencji Naukowej pt. *Potencjał innowacyjny w inżynierii materiałowej w zarządzaniu produkcją*, która odbyła się 23.05.2024 roku w Częstochowie.

## 10.11. Dane naukometryczne – podsumowanie

Liczba publikacji	25	
Liczba patentów (przyznanych)	2	
Liczba zgłoszeń patentowych (aktualnie procedowanych)	2	
Liczba rozdziałów w monografiach	6	
Sumaryczny IF (z roku opublikowania prac)	116,881	
Średni IF na jedną publikację (z roku opublikowania prac)	4,675	
Sumaryczny IF (obowiązujący/aktualny)	127,3	
Średni IF na jedną publikację (obowiązujący/aktualny)	5,092	
Suma punktów MNiSW (wartości obowiązujące)	2890	
Średnia punktów MNiSW (wartości obowiązujące) na jedną publikację	115,6	
	Ilość	574
Dane wg bazy Scopus (stan na 13.10.2024 r.)	cytowań:	
	Indeks	11
	Hirsch:	
	Ilość	495
Dane wg bazy Web of Science (stan na 13.10.2024 r.)	cytowań:	
	Indeks Hirsch	10
	Ilość cytowań	698
Dane wg bazy Google Scholar (stan na 13.10.2024 r.)	Indeks Hirsch	12

## Załączniki

Artykuły stanowiące podstawę pracy doktorskiej

## Artykuł

### A1

**Klapiszewska I., Ławniczak Ł., Parus A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł.,  
Śłosarczyk A.**

*Zinc oxide as a functional admixture to cement composites*

Physicochemical Problems of Mineral Processing 58 (2022) 145565

IF = 1,5; MNiSW = 70

<https://www.journalssystem.com/ppmp/pdf-145565-72251?filename=Zinc%20oxide%20as%20a.pdf>

## Artykuł

A2

**Klapiszewska I.**, Kubiak A., Parus A., Janczarek M., Ślosarczyk A.

*The in-situ hydrothermal and microwave syntheses of zinc oxides for functional cement composites*

Materials 15 (2022) 1069

IF = 3,1; MNiSW = 140

<https://www.mdpi.com/1996-1944/15/3/1069>

## **Artykuł**

### **A3**

**Klapiszewska I., Ślosarczyk A.**

*Wpływ różnych form tlenku cynku na wczesną hydratację oraz właściwości mechaniczne i antybakteryjne kompozytów cementowych*

w: *Monografie Technologii Betonu*, redakcja – prof. Jana Deja, dr inż.  
Bożena Środa, Paulina Gos, Grzegorz Krechowiecki,  
Dariusz Konieczny i Zbigniew Pilch

wydawca – Stowarzyszenie Producentów Cementu  
Kraków 2023, str. 703-714

ISBN: 978-83-61331-47-6

[https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2023/Klapiszewska\\_Slosarczyk.pdf](https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2023/Klapiszewska_Slosarczyk.pdf)

## Artykuł

A4

**Klapiszewska I.**, Balicki S., Wilk K.A., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A.

*Statistical approach to the production of cement composites doped with ZnO and ZnO-based materials*

Physicochemical Problems of Mineral Processing 59 (2023) 168352

IF = 1,5; MNiSW = 70

<https://www.journalssystem.com/ppmp/pdf-168352-91369?filename=Statistical%20approach%20to.pdf>

## Artykuł

### A5

**Klapiszewska I., Ławniczak Ł., Balicki S., Gapiński B., Wieczorowski M.,  
Wilk K.A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A.**

*Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and  
antimicrobial properties of cementitious composites*

Journal of Materials Research and Technology 24 (2023) 2239-2264

IF = 6,2; MNiSW = 100

[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423005926?via%  
3Dihub](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423005926?via%3Dihub)



## Artykuł

### A6

**Klapiszewska I., Parus A., Ławniczak Ł., Jesionowski T., Klapiszewski Ł.,  
Ślosarczyk A.**

*Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and  
ZnO–SiO<sub>2</sub>/lignin hybrid admixtures*

Cement and Concrete Composites 124 (2021) 104250-1 – 104250-17

IF = 10,8; MNiSW = 200

[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946521003188?via%  
3Dihub](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946521003188?via%3Dihub)

## Artykuł

### A7

**Klapiszewska I.**, Latos P., Parus A., Balicki S., Lodowski P., Wilk K.A.,  
Jesionowski T., Chrobok A., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A.

*New insights into sustainable cementitious composites doped with a hybrid  
system based on zinc oxide and a designable deep eutectic solvent*

Journal of Materials Research and Technology 27 (2023) 542-563

IF = 6,2; MNiSW = 100

[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423024080?via%  
3Dihub](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423024080?via%3Dihub)

## Oświadczenia współautorów