POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

UCZELNIA BADAWCZA

dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

14.12.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Patrycja Wróbel

pt. „Badania nad zastosowaniem dodatków zawierających ciecze jonowe w procesach elektrolitycznego wydzielania miedzi"

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej, dr hab. inż. Agaty Jakóbik-Kolon, prof. PŚ (RPW/44841/2024 N). Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w ramach realizacji IV edycji Programu „Doktorat Wdrożeniowy" Nr RJO15/SDW/003_322. Rozprawę doktorską przygotowano na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii pod opieką Promotora rozprawy, prof. dr hab. inż. Wojciecha Simki oraz w Instytucie Metali Nieżelaznych Sieci Badawczej Łukasiewicz, pod opieką opiekuna pomocniczego dr inż. Doroty Kopytko.

Rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Wróbel poświęcona jest badaniom nad poszukiwnaniem nowych składów związków inhibitorów, mających na celu usprawnienie technologicznego procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Oryginalnym i nie spotykanym wcześniej podejściem jest pochylenie się przez nią nad zastosowaniem w powyższym procesie cieczy jonowych czym stanowiłoby istotny wkład w rozwój technologii metali nieżelaznych. Podjęta tematyka jest szczególnie ważna w kontekście globalnych wyzwań związanych z zieloną transformacją energetyczną oraz rosnącym zapotrzebowaniem na miedź, która znajduje zastosowanie w energetyce, elektromobilności i technologii odnawialnych źródeł energii. Ciecze jonowe są interesującą i nowatorską alternatywą dla obecnie stosowanych inhibitorów, ze względu na swoje unikatowe właściwości, takie jak niskie temperatury topnienia, wysoka przewodność jonowa i stabilność elektrochemiczna. Wprowadzenie cieczy jonowych jako innowacyjnych dodatków do procesów elektrorafinacji i elektrowydzielania miedzi jest zgodne z zasadami zielonej chemii, co dodatkowo podkreśla znaczenie rozprawy. Autorka w pracy koncentruje się na rozwinięciu potencjału aplikacyjnego cieczy jonowych, analizując ich właściwości elektrochemiczne i konsekwencje praktyczne zróżnicowanej adsorpcji na powierzchni miedzi, przekładających się na poprawę lub pogorszenie parametrów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Przeprowadzone badania obejmowały kompleksowe testy laboratoryjne i modelowe, z uwzględnieniem możliwości zastosowania opracowanych rozwiązań w skali przemysłowej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Wróbel przygotowana została w postaci monografii naukowej o klasycznej strukturze. W skład rozprawy wchodzi 8 rozdziałów, przedstawionych łącznie na 165 stronach manuskryptu. Pierwszy rozdział rozprawy opisuje wybrane, najważniejsze aspekty teoretyczne, istniejący stan wiedzy i rozwiązania technologiczne w odniesieniu do elektrolitycznego wydzielania miedzi. W rozdziale tym przedstawiono szczegółowe omówienie aktualnych trendów w produkcji miedzi, z naciskiem na znaczenie optymalizacji procesów elektrolitycznych. Podkreślono rolę miedzi jako surowca strategicznego i wyzwań związanych z zanieczyszczeniami wprowadzanymi przez rosnący udział recyklingu. Zarysowano kluczowe mechanizmy elektrokrystalizacji oraz znaczenie inhibitorów w kontroli tego procesu. Wprowadzenie to jest w ocenie niżej podpisanego kompletne, właściwie ukazując naukowe i praktyczne tło badań oraz motywacje stojące za wyborem tematu, co pozwala czytelnikowi na identyfikację podstawowych i bardziej złożonych aspektów problemu badawczo-technologicznego.

W drugim rozdziale mgr inż. Patrycja Wróbel definiuje cel pracy, którym było opracowanie nowej receptury inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi na podstawie zestawu, w skład którego wchodziłaby substancja z grupy cieczy jonowych. Celem naukowym jest zrozumienie zasady oddziaływania inhibitorów z powierzchnią miedzi w trakcie trwania procesu elektrolizy. Autorka stawia hipotezę badawczą, zgodnie z którą dodatek nowych zestawów inhibitorów zawierających ciecz jonową pozwoli na uzyskanie wysokiej jakości, drobnokrystalicznego osadu katodowego miedzi przy zachowaniu korzystynych wartości wskaźników prądowych. W mojej ocenie stwierdzenie to nie nosi znamion hipotezy naukowej, gdyż brakuje weryfikowalnego za pomocą metodologii naukowej założenia, jakie zjawisko lub mechanizm miałyby doprowadzić do wyżej wzmiankowanego efektu. Postawiona hipoteza pomyślnie może być uznana za cel technologiczny, gdzie poprawie wskaźników prądowych procesu wydzielania miedzi towarzyszy konieczność zachowania najkorzystniejszej jakości produkowanej miedzi. Wskaźnik ten mierzony jest m.in. przez pomiar jedorodności topografii powierzchni, formowanie drobnokrystalicznej struktury miedzi oraz jak najniższą zawartość pierwiastków zanieczyszczeń. Pomimo braku, w mojej ocenie, postawienia poprawnej hipotezy badawczej, nie ma wątpliwości, że prowadzone przez mgr inż. Patrycję Wróbel badania znacznie wykraczają poza obecny stan wiedzy w zakresie badania elektrowydzielania i elektrorafinacji miedzi. Praca wnosi istotny wkład w dziedzinę zastosowania inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi, ponieważ obecnie żadna krajowa, ani światowa elektrorafineria nie produkuje miedzi elektrolitycznej z użyciem cieczy jonowych.

W rozdziale trzecim Autorka przedstawia metodykę badawczą, szczegółowo opisując wytypowane inhibitory, w tym ciecze jonowe, procedury doświadczeń, sposób przygotowania elektrolitów. Autorka operuje szerokim wachlarzem narzędzi badawczych: elektrochemicznych, mikroskopowych, spektroskopowych i innych pomocniczych, mających służyć ocenie wydajności procesu elektrowydzielania i elektrorafinacji miedzi oraz analizie uzyskanych produktów. Na wyróżnienie zasługuje skala prowadzonych badań, która jest w trakcie realizacji prac badawczych podnoszona ze skali laboratoryjnej aż do pół-przemysłowej, operującej w szczególności na przemysłowym elektrolicie produkcyjnym i anodach wytopionych z przemysłowej miedzi anodowej z Huty Miedzi Głogów II. Metodyka została przedstawiona w sposób przejrzysty i szczegółowy, co pozwala na odtworzenie eksperymentów i weryfikację wyników. Za wartościowe uznaję też zestawienie ramowego planu badań w postaci schematu blokowego oraz wykorzystanie jako materiałów referencyjnych zestawów inhibitorów stosowanych w praktyce przemysłowej.

Uzyskane przez siebie wyniki Autorka omawia w czterech niezależnych podrozdziałach rozdziału czwartego. W pierwszym etapie badań Autorka wykorzystała narzędzia woltamperometryczne dla oceny warunków kinetycznych i termodynamicznych procesu elektroredukcji miedzi. W pierwszej kolejności dobiera warunki prowadzenia eksperymentu elektrochemicznego, po czym weryfikuje wartość wybranych cieczy jonowych na bazie chlorku choliny i kwasów karboksylowych oraz na bazie poliheksametylenobiguanidyny jako inhibitorów ww. procesu. Rozdział 4.2 opisuje proces elektrowydzielania miedzi, gdzie nowoproponowane inhibitory na bazie cieczy jonowych porównano z tymi stosowanymi w praktyce przemysłowej. Biorąc pod uwagę zdefiniowane wcześniej warunki efektywności procesu elektrowydzielania miedzi stwierdzono, że jedynie dodatek do elektrolitu cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny pozwala na uzyskanie konkurencyjnych względem materiałów referencyjnych wartości wskaźników prądowych. W szczególności osady katodowej z zastosowaniem chlorku choliny cechowały się dużymi defektami powierzchni co dyskwalifikowało je z dalszych testów. Na tym, laboratoryjnym jeszcze etapie brakuje mi natomiast próby odpowiedzi na pytanie dlaczego poszczególne związki cechuje określony sposób oddziaływania z powierzchnią katody, co wpływa na warunki formowania się osadu. O próbę jego wyjaśnienia prosiłbym więc Autorkę w dalszej dyskusji.

Celem rozdziału 4.3 poświęconego badaniom elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej było zbadanie efektywności nowych inhibitorów w warunkach laboratoryjnych, jako kroku przygotowawczego do prób w większej skali. Autorka przeprowadziła szczegółowe analizy wpływu pojedynczych inhibitorów, gdzie ostatecznie nie uzyskano zadowalających wyników, oraz ich kombinacji na jakość osadów katodowych. Wyniki badań dotyczące mieszaniny dwóch inhibitorów dowiodły natomiast, że zastosowanie cieczy jonowych prowadzi do uzyskania drobnokrystalicznych osadów o lepszych parametrach, co uzasadnia kontynuację badań w większej skali – zrealizowanych w ramach rozdziału 4.4. Cyklicznie prowadzone eksperymenty dowiodły ponadto, że oprócz stężenia początkowego danej substancji w elektrolicie, istotne jest również dozowanie tej substancji w trakcie procesu elektrorafinacji.

Badania elektrorafinacji miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe skoncentrowane były na próbach 48- a następnie 96-godzinnych i miały na celu ocenę stabilności działania inhibitorów. Wyniki pokazały, że nowe zestawy inhibitorów zapewniają stabilną jakość osadów oraz korzystne wartości wskaźników prądowych. Za bardzo cenne efekty przeprowadzonych w tym rozdziale badań, oprócz udowodnienia skuteczności wytypowanych zestawów dwóch i trzech inhibitorów, uważam udowodnienie synergizmu ich wzajemnego oddziaływania, co uzasadnia konieczność implementacji nowych narzędzi poszukiwania najskuteczniejszych mieszanin, jak również obserwację, że wbudowywanie się cząsteczek szlamu anodowego w strukturę wydzielanej katodowo miedzi może wpływać na ich zdefektowanie. Już dwuskładnikowy zestaw inhibitorów cieczy jonowej i tiomocznika umożliwił uzyskanie korzystniejszych wartości napięcia zaciskowego i jednostkowego zużycia energii elektrycznej. Efekt ten uzyskany był kosztem gorszych parametrów gładkości i czystości katod, co skłoniło Autorkę do dalszej eksploracji właściwości synergicznych substancji w zestawie trzech inhibitorów, które okazały się być skuteczniejsze.

Dalsza część ww. rozdziału obejmuje dłuższe, 96-godzinne próby, umiejscowione jako ostatni etap weryfikacji, mający na celu pełną ocenę możliwości przemysłowego zastosowania nowych dodatków. Wyniki wykazały, że mimo wydłużonego czasu procesu, jakość osadów i efektywność prądowa pozostają na bardzo wysokim poziomie, co jednoznacznie wskazuje na zasadność stosowania cieczy jonowych w praktyce

przemysłowej. Uzyskane dane stanowią w mojej ocenie mocne i wiarygodne podstawy do wdrożenia opracowanych inhibitorów na szerszą skalę.

Kolejne dwa rozdziały mają charakter podsumowania uzyskanych wniosków wraz z przedstawieniem założeń do wdrożenia technologii, przedstawiając konkretne rekomendacje dotyczące optymalnego składu i dawek nowych inhibitorów. Autorka podkreśla, że opracowane rozwiązania wpisują się w potrzeby przemysłu metali nieżelaznych, szczególnie w kontekście obniżenia kosztów energetycznych i poprawy wskaźników prądowych procesu. Wreszcie, w rozdziale siódmym umieszczono bibliografię, na którą składa się 188 niezależnych odniesień literaturowych do publikacji naukowych i zgłoszeń patentowych, skrupulatnie dobranych przez Autorkę rozprawy aby jak najdokładniej zapoznać czytelnika z istniejącym stanem wiedzy i wykorzystywanymi w praktyce przemysłowej rozwiązaniami technologicznymi.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Wróbel napisana jest zgodnie ze sztuką przygotowywania tego rodzaju opracowań. Praca zawiera kilka elementów natury polemicznej, w odniesieniu do których chciałbym z Autorką podjąć dalszą dyskusję:

1. Czy zaobserwowano zjawisko korozji na anodach laboratoryjnych, przedstawionych na Rys. 18, w szczególności w miejscu mocowania śruby M5 lub na skutek występowania szczeliny pomiędzy anodą a szyną prądową. Czy ewentualne występowanie zjawisk korozyjnych stali może negatywnie wpływać na wydajność procesu lub czystość katodowej miedzi?
2. Prosiłbym o wyjaśnienie w odniesieniu do woltamperogramu na Rys. 21 i 22 argumentacji przemawiającej za wyborem szybkości skanowania 0.05 V/s i temperatury 60 °C w dalszych badaniach inhibitorów na bazie cieczy jonowych.
3. Na str. 77 nie zgadzam się ze stwierdzeniem „że piki prądowe na Rys. 23 przesunięte w stronę katodową wpływają na obniżenie natężenia (prądu)". Przesunięcie pików świadczy o zmianie nadpotencjałów co wynika z wpływu inhibitora na adsorpcję jonów miedzi i ich wbudowanie w sieć krystaliczną, wpływając na odwracalność procesu. Zjawisko to może, choć nie musi prowadzić do obniżenia prądu (parametru kinetycznego wiązanego ze zmianą stałej szybkości reakcji lub powierzchni aktywnej). Świadczyć może o tym bardzo ciekawy przypadek inhibitora w postaci chlorku choliny i kwasu jabłkowego, dla którego spadek natężenia prądu nie wiąże się wzrostem nadpotencjałów elektroredukcji miedzi.
4. W jaki sposób grupy funkcyjne, występujące w strukturze badanych związków, ich siła jonowa lub inne istotne z punktu widzenia fizykochemii powierzchni parametry mogą wpływać na zróżnicowany w rozdziale 4.2 wpływ poszczególnych inhibitorów?
5. Czy w literaturze fachowej lub badaniach własnych analizowano różnice w typie struktury krystalicznej elektroosadzanej miedzi? Parametr ten w mojej ocenie mógłby mieć wpływ na energię adsorpcji określonych inhibitorów, skutecznie blokując określone płaszczyzny wzrostu i jednorodność katody.
6. W świetle synergizmu oddziaływania inhibitorów, opisanych w rozdziałach 4.3 i 4.4, czy Autorka rozważała wykorzystanie narzędzi statystycznych (np. analizy głównych składowych, metodę Taguchi lub narzędzi uczenia maszynowego) aby ograniczyć wielowymiarowość występujących zmiennych niezależnych (typy i ilość inhibitorów w zestawie, sposób dozowania) na uzyskany efekt.
7. W tym samym aspekcie, czy zdaniem Autorki zasadnym byłoby nadanie wskaźników wagowych poszczególnym parametrom, napięciu zaciskowemu, jednostkowemu zużyciu energii elektrycznej, wyglądowi powierzchni katod i ich topografii, drobnokrystaliczności, obecności i ilości zanieczyszczeń

produktu końcowego i innym? Pytanie to wiąże się m.in. z kryteriami wyboru do dalszych badań próbek l.p. 2, 13 i 22 (str. 128), co nie zostało szczegółowo uzasadnione.

8. Biorąc pod uwagę, że jedne z najlepszych wyników uzyskano dla mieszanin inhibitorów 70S-7CJ-70Tu oraz 70S-7CJ-100K, czy Autorka zastanawiała się czy zestawy te oferowałyby konkurencyjną wydajność mierzonych parametrów na tle zestawów 70S-70Tu oraz 70S-100K?

Powyższe uwagi w żaden sposób nie podważają jakości naukowej i nie obniżają bardzo pozytywnego odbioru rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Wróbel. W tym miejscu należy też podkreślić, że w mojej ocenie Autorka z sukcesem spełniła postawione przed sobą cele badawcze, a uzyskane przez nią wyniki wpisują podnoszą istniejący stan wiedzy w zakresie dyscypliny naukowej inżynieria chemiczna, ale również w innych obszarach nauki i techniki, w tym przede wszystkim elektrochemii i inżynierii materiałowej. Rozprawa mgr inż. Patrycji Wróbel wyróżnia się wysokim poziomem merytorycznym, przemyślaną strukturą oraz wartością aplikacyjną. Jest to szczególnie istotne, zważywszy na skomplikowany skład stosowanych inhibitorów oraz ich synergiczny, nieliniowy sposób wzajemnego oddziaływania, znacząco podnosząc stopień komplikacji dla proponowanej interpretacji wyników. Kompleksowe podejście do badań, uwzględniające różne skale procesu, od laboratoryjnej po pół-przemysłową, stanowi mocny atut rozprawy doktorskiej.

Na szczególną uwagę zasługuje całokształt dorobku naukowego mgr inż. Patrycji Wróbel, podsumowany w ostatnim, ósmym rozdziale rozprawy doktorskiej. W skład dorobku wchodzi 11 artykułów naukowych, z których 3 bezpośrednio powiązana jest z rozprawą doktorską, a pozostałe dotyczą badania i optymalizacji procesów hydrometalurgicznych, elektrodializy i elektroosadzania. Artykuły opisane są w dobrych czasopismach. Nie są to może wydawnictwa z najwyższej światowej półki, nie należy tego jednak uznać za istotną wadę, ze względu na technologiczny, wdrożeniowy charakter prac badawczych w opublikowanych artykułach. W tym samym obszarze badawczym mgr inż. Patrycja Wróbel jest współautorką łącznie czterech zgłoszeń patentowych, a wyniki swoich badań przedstawiła łącznie na 20 konferencjach naukowych i kongresach technologicznych (dziesięć komunikatów w obszarze tematycznym bezpośrednio związanym z recenzowaną dysertacją). O wysokich kwalifikacjach eksperckich Doktorantki świadczy również mnoga współpraca z otoczeniem gospodarczym, przede wszystkim z KGHM Polska Miedź S.A., Huta Miedzi „Legnica" i Huta Miedzi „Głogów".

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że postawione przez mgr inż. Patrycję Wróbel cele badawcze zostały w pełni osiągnięte, a uzyskane przez nią wyniki cechuje wysoka innowacyjność, pozwalająca w istotny sposób wykroczyć poza istniejący stan wiedzy w obszarach nauki charakterystycznych dla procesów elektrolitycznego wydzielania miedzi. Autorka udowodniła ponad wszelką wątpliwość, że posiada wyróżniającą, ekspercką wiedzę w zakresie technologii przetwarzania metali i stopów. Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt.: *„Badania nad zastosowaniem dodatków zawierających ciecze jonowe w procesach elektrolitycznego wydzielania miedzi*" stanowi w mojej ocenie znaczące osiągnięcie naukowe i technologiczne. Opracowanie spełnia formalne wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). Wobec powyższego, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Patrycji Wróbel do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, zwracam się do wysokiej Rady Naukowej z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Wróbel. Rozważając jego zasadność uwzględnić należy nie tylko spełnienie wszystkich ustawowych kryteriów nadania stopnia doktora, lecz również wyróżniające osiągnięcia Doktorantki, które w odniesieniu do Programu „Doktorat Wdrożeniowy" dotyczyć powinny w szczególności osiągnięcia technologicznego, które w miarodajny, kwantyfikowalny sposób przyczynia się do znaczącego i nie występującego wcześniej rozwoju opracowywanej technologii.

Zaproponowana przez mgr inż. Patrycję Wróbel optymalizacja technologii elektrorafinacji miedzi poprzez zastosowanie nowych zestawów inhibitorów, w tym nowej cieczy jonowej, stanowi światową nowość. Proponowane unowocześnienie i optymalizacja technologii elektrorafinacji miedzi poprzez zastosowanie cieczy jonowej w wyżej wspomnianej mieszaninie inhibitorów to innowacyjne rozwiązanie zarówno w skali Polski, jak i świata. Nowe zestawy wpływają na stabilizuję procesu elektrorafinacji i pozwalają osiągnąć korzystniejsze wskaźniki technologiczne, głównie poprzez zmniejszenie wskaźników prądowych procesu, takich jak napięcie zaciskowe oraz jednostkowe zużycie energii, przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej wydajności procesu i najwyższej jakości produkowanej miedzi elektrolitycznej.

Dawki dozowania proponowanej cieczy jonowej, określone na podstawie wstępnych badań i prób, są znacznie niższe niż stosowane obecnie w praktyce klej kostny czy tiomocznik. Dodatkowo mgr inż. Patrycja Wróbel udowadnia możliwość całkowitego wyeliminowania tiomocznika lub kleju kostnego z mieszaniny inhibitorów, tym samym zapobiegając występowaniu problemów z wbudowywaniem się siarki w strukturę miedzi (w przypadku tiomocznika) lub spadku aktywności mieszaniny na skutek hydrolizy (kleju kostnego). Brak implementacji tych związków jako inhibitorów procesu elektrokrystalizacji miedzi wskazuje na potrzebę dalszych badań aplikacyjnych oraz ocenę potencjału ich zastosowania w warunkach przemysłowych, wraz z identyfikacją ewentualnych przeszkód i wyzwań związanych z komercjalizacją.

Podpisano odręcznie przez autora