Prof. dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: 12 686 25 18
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński**
**w Krakowie**

**OCENA**

**pracy doktorskiej Pani mgr inż. Patrycji Wróbel zatytułowanej**

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

Praca doktorska Pani mgr inż. Patrycji Wróbel zatytułowana *„Badania nad zastosowaniem dodatków zawierających ciecze jonowe w procesach elektrolitycznego wydzielania miedzi"* została zrealizowana w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy" w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. Wojciecha Simki i przy wsparciu opiekuna pomocniczego dr inż. Doroty Kopyto z Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych.

**Zakres tematyczny pracy**

Miedź odgrywa kluczową rolę w przemyśle galwanotechnicznym oraz w technologiach elektrolitycznej produkcji, takich jak elektrorafinacja i elektrowydzielanie, co wynika zarówno z wysokiego zapotrzebowania na ten materiał, jak i wymagań dotyczących jego jakości. Miedź uzyskiwana w procesie elektroosadzania charakteryzuje się wyjątkowymi właściwościami, takimi jak wysoka czystość, wysoka przewodność cieplna i elektryczna, plastyczność, niskie naprężenia wewnętrzne oraz doskonała przyczepność do podłoża lub innych powłok metalicznych. Te cechy sprawiają, że znajduje ona szerokie zastosowanie w wielu branżach technologicznych począwszy od przemysłu elektrycznego (kable i druty miedziane), poprzez zastosowania w przemyśle elektronicznym (płytki obwodu drukowanego), a skończywszy na sektorze produkcji maszyn przemysłowych, części samochodowych i towarów konsumpcyjnych. W ostatnich latach miedź znajduje coraz szersze zastosowanie w technologiach odnawialnych źródeł energii oraz magazynowania energii. Odgrywa kluczową rolę w konstrukcji turbin wiatrowych i paneli

słonecznych, a także pełni funkcję kolektorów prądowych elektrod ujemnych w akumulatorach litowo-jonowych. Biorąc pod uwagę szerokie zastosowania i znaczenie elektrolitycznej miedzi w wielu gałęziach przemysłu, tematyka badawcza podjęta przez Doktorantkę jest niezwykle aktualna i doskonale wpisuje się w współczesne trendy praktycznej elektrochemii.

Recenzowana praca doktorska poświęcona jest zasadniczo zbadaniu możliwości stosowania nowych zestawów inhibitorów na bazie cieczy jonowych w procesie elektrolizy miedzi oraz określenia ich wpływu na wskaźniki prądowe i jakość finalnego produktu. Badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych jako dodatków inhibitujących w procesach elektrolizy miedzi odpowiadają na rosnące potrzeby przemysłu związane z poprawą efektywności, obniżeniem kosztów produkcji oraz minimalizacją wpływu na środowisko. Tego rodzaju podejście nie tylko rozwija fundamentalną wiedzę z zakresu elektrochemii, ale również otwiera nowe możliwości zastosowań w praktyce przemysłowej, co czyni tę tematykę szczególnie istotną w kontekście zrównoważonego rozwoju i innowacyjnych rozwiązań technologicznych.

**Analiza formalna i merytoryczna rozprawy**

Praca doktorska mgr inż. Patrycji Wróbel została opracowana zgodnie z tradycyjnym schematem, co nadaje jej przejrzystość i logiczną strukturę. Rozpoczyna się od części literaturowej, która stanowi wprowadzenie w tematykę badawczą oraz omawia najważniejsze zagadnienia i koncepcje istotne dla prowadzonych badań. Następnie Doktorantka przechodzi do szczegółowego opisu metodologii i procedur w części doświadczalnej, gdzie dokładnie przedstawia sposób realizacji eksperymentów i stosowane techniki badawcze. Kluczowym elementem pracy jest dyskusja wyników, w której Doktorantka wnikliwie analizuje uzyskane dane oraz formułuje wnioski płynące z przeprowadzonych badań. Pracę zamyka podsumowanie, w którym autorka syntetycznie prezentuje najważniejsze osiągnięcia oraz znaczenie wyników w kontekście naukowym i aplikacyjnym. Uzupełnieniem pracy jest obszerny spis literatury, dokumentujący źródła wykorzystane w pracy, a także załącznik, w którym przedstawiono dorobek naukowy Doktorantki, obejmujący publikacje, osiągnięcia w zakresie praw własności przemysłowej, oraz wystąpienia konferencyjne. Taki układ pracy doktorskiej nie tylko podkreśla profesjonalizm i rzetelność autorki, ale również zapewnia czytelnikowi jasność i pełne zrozumienie przedstawionego materiału.

W części literaturowej pracy doktorskiej mgr inż. Patrycja Wróbel podejmuje szczegółową analizę tematyki związanej z prowadzonymi badaniami, przedstawiając ją w sposób spójny i wartościowy. Praca rozpoczyna się od charakterystyki współczesnych metod produkcji miedzi elektrolitycznej, takich jak elektrorafinacja z użyciem roztwarzalnych anod oraz elektrowydzielania poprzedzonego procesami ługowania i ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Autorka omawia kluczowe wskaźniki efektywności tych procesów, w tym jednostkowe zużycie energii, katodową wydajność prądową, a także jakość otrzymanego produktu, którą ocenia się pod kątem czystości (determinowanej przez obecność zanieczyszczeń) i gładkości powierzchni. Kolejne podrozdziały koncentrują się na mechanizmach elektrokrystalizacji miedzi, w tym na morfologii powstającego osadu oraz wpływie różnych czynników procesowych, takich jak stężenie jonów metali, gęstość prądu, temperatura, intensywność mieszania, pH elektrolitu oraz obecność określonych anionów, kationów czy inhibitorów. Autorka zauważa również, że proces elektrolitycznego otrzymywania

miedzi w skali przemysłowej jest znacznie bardziej złożony niż jego uproszczony opis w literaturze naukowej. Szczególną uwagę zwraca na rolę inhibitorów, które w praktyce przemysłowej stanowią mieszankę substancji organicznych, istotnie wpływającą na jakość i czystość miedzi katodowej. Dalsza część rozprawy poświęcona jest szczegółowemu omówieniu inhibitorów stosowanych w procesach elektrolitycznych, takich jak klej kostny, tiomocznik, Aviton czy jony chlorkowe. Doktorantka analizuje ich wpływ na morfologię osadów oraz dokonuje przeglądu literatury, szczególnie w kontekście synergistycznego działania kilku inhibitorów stosowanych jednocześnie. W końcowych podrozdziałach uwagę skupia na badaniach nad nowymi inhibitorami, w tym cieczami jonowymi i rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi. Doktorantka zauważa, że mimo ich potencjału, substancje te nie znalazły jeszcze zastosowania w przemyśle, co stanowi innowacyjny aspekt jej pracy.

W części pracy poświęconej metodyce pomiarowej Doktorantka szczegółowo opisała proces wstępnych badań elektrochemicznych nad 14-ma nowymi inhibitorami procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Wskazała, że inhibitory te zostały poddane wstępnym testom, a uzyskane wyniki stanowiły podstawę do dalszych badań. Doktorantka szczegółowo scharakteryzowała układy pomiarowe wykorzystywane w badaniach woltamperometrii cyklicznej, elektrowydzielania miedzi oraz elektrorafinacji, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w warunkach symulujących rzeczywiste procesy przemysłowe. Tę część pracy wzbogaciła schematem obrazującym ramowy plan badań, który w klarowny sposób przedstawia kolejne etapy eksperymentów oraz wskazuje, na jakich etapach stosowano poszczególne inhibitory lub ich mieszaniny. Dzięki temu schematowi czytelnik zyskuje lepsze zrozumienie logiki i ukierunkowania prowadzonych badań. W kolejnych podrozdziałach autorka szczegółowo omówiła kluczowe wskaźniki prądowe monitorowane podczas eksperymentów elektrowydzielania i elektrorafinacji miedzi, takie jak napięcie zaciskowe, katodowa wydajność prądowa oraz jednostkowe zużycie energii elektrycznej. Zwróciła uwagę na ich znaczenie w kontekście optymalizacji procesów technologicznych. W ostatnim podrozdziale Doktorantka opisała metody oceny morfologii osadów miedzianych, uwzględniając pomiar chropowatości powierzchni i określenie kluczowych parametrów ją charakteryzujących. Dla próbek, których morfologia uniemożliwiała dokładny pomiar chropowatości (ze względu na znaczne nierówności osadów), zastosowała punktową ocenę jakości katodowego osadu miedzianego.

Cześć doświadczalna pracy poświęcona omówieniu wyników badań składa się z czterech podrozdziałów odzwierciedlających poszczególne etapy prac, nakreślone przez Doktorantkę we wstępie pracy doktorskiej. W każdym z tych etapów badań, Doktorantka przeprowadziła doświadczenia pozwalające na wyciągnięcie wniosków, które wykorzystywane były w dalszej sekwencji pracy.

W początkowym etapie badań skupiono się na analizie woltamperogramów cyklicznych rejestrowanych w elektrolicie stosowanym do elektrolitycznego osadzania miedzi, bez dodatku inhibitorów. Analiza ta umożliwiła ustalenie optymalnych warunków prowadzenia eksperymentów, takich jak szybkość skanowania potencjału (50 mV/s) oraz temperatura elektrolitu (60 °C), zbliżona do realiów przemysłowych. Kolejnym krokiem było wytypowanie i zbadanie substancji lub ich mieszanin wykazujących właściwości hamujące wzrost kryształów osadzanej elektrolitycznie miedzi. Wśród badanych związków znalazły się m.in. chlorek choliny oraz ciecze jonowe oparte na

chlorku choliny i poliheksametylenobiguanidynie. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły wyłonić obiecujące inhibitory do dalszych testów elektrowydzielania miedzi z użyciem anod nieroztwarzalnych.

Badania elektrowydzielania miedzi umożliwiły ocenę wpływu inhibitorów na morfologię osadów miedzi, parametry chropowatości powierzchni, a także kluczowe wskaźniki procesowe, takie jak katodowa wydajność prądowa, napięcie zaciskowe oraz jednostkowe zużycie energii elektrycznej. W ramach tego etapu badań przeprowadzono testy elektrowydzielania miedzi z wykorzystaniem elektrolitów zawierających ciecze jonowe na bazie poliheksametylenobiguanidyny i chlorku choliny oraz rozpuszczalników głęboko eutektycznych opartych na chlorku choliny z dodatkiem kwasów karboksylowych lub alkoholi wielowodorotlenowych. Najlepsze rezultaty w hamowaniu procesu elektrowydzielania miedzi uzyskano przy zastosowaniu cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny. Powstałe osady były gładkie, drobnokrystaliczne, wysokiej jakości i pozbawione defektów powierzchni. Stwierdzono, że ciecz jonowa pełniła funkcję środka wyrównującego, zmniejszając chropowatość powierzchni, a także środka rozdrabniającego ziarna i wpływającego na orientację kryształów. Co ciekawe, jej efektywność utrzymywała się nawet w obecności pęcherzyków gazowego wodoru powstających na powierzchni elektrody. Z kolei zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako inhibitorów procesu elektrowydzielania miedzi pozwoliło wprawdzie na obniżenie średniego napięcia prądu oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej, ale uzyskane osady charakteryzowały się licznymi wgłębieniami i nierównościami, co uniemożliwiało precyzyjne pomiary parametrów chropowatości powierzchni.

W kolejnym etapie badań, Doktorantka prowadziła elektrorafinację miedzi w małej skali laboratoryjnej stosując pojedyncze dodatki jako inhibitory, takie jak safranina, polimer czy ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny. Ich zastosowanie nie poprawiło parametrów procesu ani jakości osadów katodowych. W związku z tym Doktorantka zdecydowała się przeprowadzić eksperymenty z użyciem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów oraz ich kombinacji z klejem kostnym i tiomocznikiem. Próby te pozwoliły określić optymalne stężenia początkowe nowych inhibitorów do dalszych badań w większej skali. Wydłużone testy, trwające 15–20 godzin, wykazały, że kluczowe jest nie tylko początkowe stężenie inhibitorów, ale także ich ciągłe dozowanie w celu kompensacji zużycia. Ustalono konieczność precyzyjnego określenia wielkości dawek, aby utrzymać stabilne warunki procesu i uzyskać wysokiej jakości katody miedziane.

Ostatnim etapem badań była elektrorafinacja miedzi prowadzona przez 48 i 96 godzin w większej skali odwzorowującej klasyczne warunki przemysłowe z zastosowaniem rzeczywistych elektrolitów i przemysłowych anod miedzianych. Podczas 48-godzinnych testów elektrorafinacji miedzi, prowadzonych w układzie przepływowym z elektrolitem zawierającym ciecz jonową na bazie poliheksametylenobiguanidyny jako pojedynczym inhibitorem, zaobserwowano korzystne parametry procesu, takie jak niskie napięcie zaciskowe, obniżone jednostkowe zużycie energii oraz wysoką katodową wydajność prądową. Jednakże osady katodowe miedzi nie osiągnęły wymaganej jakości – miały grubokrystaliczną, nierównomiernie osadzoną strukturę z licznymi dendrytami. Ze względu na te ograniczenia, zdecydowano, że w kolejnych próbach ciecz jonowa będzie stosowana w zestawach dwuskładnikowych, w połączeniu z tiomocznikiem, klejem kostnym lub safraniną, aby

poprawić jakość elektrowydzielonych osadów. Podobnie jak w poprzednich próbach, zastosowanie dwuskładnikowych zestawów inhibitorów (cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny z dodatkiem tiomocznika/kleju kostnego/safraniny) w procesie elektrorafinacji miedzi nie pozwoliło jednoznacznie określić, który z badanych układów wykazuje najlepsze właściwości w kontekście zarówno poprawy parametrów prądowych procesu jak i jakości powstającego osadu Cu. W ostatnim etapie badań Doktorantka testowała trójskładnikowe zestawy inhibitorów (safranina, ciecz jonowa i klej kostny oraz safranina, ciecz jonowa i tiomocznik). Nie zaobserwowano istotnych różnic w rozdziale zanieczyszczeń między szlamem anodowym a miedzią katodową w porównaniu z próbą kontrolną. Średnie wartości parametrów procesu były niższe niż dla zestawów dwuskładnikowych. Nowe zestawy inhibitorów, zawierające ciecz jonową, pozwoliły uzyskać drobnokrystaliczne, wysokiej jakości osady katodowe przy korzystnych wskaźnikach prądowych i wysokiej wydajności prądowej. Inhibitory działały jako środki wyrównujące, redukując chropowatość i zapewniając uzyskiwanie osadu drobnokrystalicznego. Ważnym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych badań jest fakt, że ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny może znaleźć zastosowanie w procesie elektrorafinacji, ale wyłącznie w zestawie z dodatkami takimi jak safranina i klej kostny lub tiomocznik.

Należy zaznaczyć, że wprowadzenie nowych dodatków do elektrolitu stanowi istotną zmianę technologiczną, która może znacząco wpłynąć na aspekty ekonomiczne i techniczne związane z produkcją katod miedzianych. Doktorantka w podsumowaniu podkreśla świadomość tych wyzwań i wskazuje, że praktyczne zastosowanie proponowanych trójskładnikowych zestawów inhibitorów wymaga kontynuacji szczegółowych badań w warunkach przemysłowych.

**Uwagi dyskusyjne:**

Recenzowana praca doktorska została przygotowana z dużą starannością, choć – podobnie jak w przypadku innych obszernych opracowań – zawiera drobne niedoskonałości językowe, literówki oraz sporadyczne błędy w postaci brakujących lub nadmiarowych spacji i kropek. Nie zamierzam jednak szczegółowo wymieniać tych drobnych uchybień, gdyż nie wpływają one na wartość merytoryczną pracy. Warto również zauważyć, że strona graficzna zamieszczonych rysunków jest bardzo dopracowana i staranna. Niemniej, w odniesieniu do uwag merytorycznych i edytorskich, chciałbym zwrócić uwagę na kilka istotnych kwestii:

1. Mimo licznych zalet, część literaturowa pracy nie wykorzystuje w pełni możliwości pogłębionej analizy poruszanych zagadnień. Przykładem jest brak omówienia dwóch podstawowych mechanizmów zarodkowania w elektrokrystalizacji – zarodkowania natychmiastowego i progresywnego. Są one kluczowe dla zrozumienia kinetyki powstawania osadów oraz ich wpływu na strukturę, morfologię i właściwości mechaniczne metalu. Kolejnym, tym razem raczej drobnym niedostatkiem jest pominięcie omówienia najnowszej klasyfikacji cieczy jonowych (generacje 1–4) oraz brak przyporządkowania stosowanych w pracy cieczy jonowych (rozdział 1.3.3) do tych kategorii. Uzupełnienie tych elementów znacząco wzbogaciłoby wartość naukową i kompleksowość przeglądu literaturowego.
2. W spisie symboli na stronie 6 znalazłem rozwinięcie symbolu $i_l$ jako „prąd ograniczający

dyfuzję". Moim zdaniem częściej jednak stosuje się określenie „prąd graniczny dyfuzji".

3. Na stronie 16 Doktorantka podaje potencjały elektrochemiczne z szeregu napięciowego metali dla kilku zanieczyszczeń metalicznych. Dla antymonu podano wartość 021 V, jednak przypuszczam, że po zerze zabrakło przecinka.

4. W trakcie czytania pracy nasunęły mi się uwagi dotyczące stosowanego języka chemicznego, który wymaga miejscami korekty. Przykładowo, analizując rysunek 7 na str. 30 i omawiając hydrolizę cząsteczek kleju kostnego, Doktorantka używa niefortunnych sformułowań, takich jak „cząstka aktywna" czy „cząstka kleju" w odniesieniu do cząsteczek. Ponadto, omawiając równanie reakcji (9) na str. 31, stosuje określenie „reakcja" zamiast precyzyjniejszego „równanie reakcji". Dodatkowo równanie to zostało błędnie zbilansowane. Kolejna uwaga dotyczy sformułowania „kompleks jest bardzo wytrzymały" (str. 32), które powinno zostać zastąpione określeniem „kompleks jest bardzo trwały". Na stronie 57 Doktorantka używa określenia „elektroda siarczanowa" jako nazwy elektrody odniesienia, zamiast bardziej precyzyjnego „elektroda siarczano-rtęciowa". Określenie „elektroda siarczanowa" jest niejednoznaczne, ponieważ może odnosić się zarówno do elektrod siarczano-rtęciowych, jak i siarczano-miedzianych. Na szczęście Doktorantka poprawnie zapisuje schemat półogniwa odpowiadającego stosowanej elektrodzie odniesienia, co pozwala uniknąć nieporozumień. Na stronie 145 stosowane jest określenie „kwaśne środowisko" zamiast „kwasowe środowisko".

5. W części eksperymentalnej pracy, dla różnych układów badanych inhibitorów, w tabelach (tabela 8, 10, 11, 13, 15 i 16) przy podawaniu parametrów prądowych procesu elektrolitycznego wydzielania Cu podane są wartości bez odchylenia standardowego. Rodzi się pytanie, czy wartości te pochodzą z pojedynczego pomiaru, czy są średnią z kilku eksperymentów przeprowadzonych w tych samych warunkach. Podobna wątpliwość dotyczy analizy składu katody i szlamu anodowego oraz procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków przedstawionych w tabelach (18, 28, 33 i 39). Doprecyzowanie tego aspektu byłoby istotne dla oceny wiarygodności danych.

6. Jak Doktorantka tłumaczy rozbieżności w obserwowanej zawartości Sb, Bi, Ag i Ni (tabela 18) po procesach elektrolizy trwających 48 godzin i 96 godzin? Skąd wynikają tak duże różnice? Warto również zauważyć, że w przypadku szlamu anodowego zawartości tych pierwiastków są znacznie bardziej zbieżne, co wymagałoby dodatkowego wyjaśnienia.

**Wnioski końcowe:**

Praca doktorska mgr inż. Patrycji Wróbel dotyczy istotnych zagadnień praktycznej elektrochemii, ze szczególnym uwzględnieniem możliwości zastosowania dodatków inhibitujących w postaci cieczy jonowych w przemysłowych procesach elektrolizy miedzi. Podczas planowania badań i realizacji pracy doktorskiej Doktorantka wykazała się znajomością literatury naukowej związanej z tematem pracy. W sposób profesjonalny zaplanowała i przeprowadziła eksperymenty, początkowo w skali laboratoryjnej, a następnie przy użyciu specjalistycznej aparatury odzwierciedlającej warunki przemysłowe procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Przeprowadzone badania wzbogaciły wiedzę w dziedzinie elektrochemii i procesów

elektrowydzielania miedzi. Jestem pod wrażeniem zarówno starannego rozplanowania, jak i konsekwentnej realizacji badań, które wyróżniały się praktycznym podejściem i potencjałem wdrożeniowym. Znaczna część wyników zawartych w pracy doktorskiej została objęta ochroną patentową oraz opublikowana w renomowanych czasopismach naukowych, co świadczy o ich wartości naukowej i aplikacyjnej.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że spełnione są warunki ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Patrycji Wróbel do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 2 grudzień 2024 r.

Podpisano odręcznie przez autora