



Prof. UAM dr hab. Joanna Gościańska
Zakład Technologii Chemicznej
tel. (61) 829-16-07
e-mail: asiagosc@amu.edu.pl

Poznań, 19.08.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr **Dominiki Fili**

z tytułu

„Zastosowanie jonitów chelatujących w procesie odzysku pierwiastków ziem rzadkich ze zużytych akumulatorów niklowo-wodorkowych”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Dominiki Fili została zrealizowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curii-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego - znanego i cenionego specjalisty w zakresie separacji jonowymiennej i ekstrakcyjnej jonów metali, otrzymywania związków nieorganicznych o wysokim stopniu czystości, a także technologii utylizacji odpadów i ścieków. Temat rozprawy doktorskiej dotyczy istotnego zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak również aplikacyjnego, zagadnienia, a mianowicie wykorzystania wymienniczy jonowych zawierających różne grupy funkcyjne w procesach sorpcji jonów La(III) i Ni(II) z roztworów kwasu azotowego(V) lub kwasu cytrynowego.

Rosnące zapotrzebowanie na pierwiastki ziem rzadkich wynikające z ich zastosowania w produkcji szkła, oświetlenia, filtrów optycznych, katalizatorów samochodowych i krakingu katalitycznego, baterii czy magnesów trwałych powoduje, że poszukuje się skutecznych i ekonomicznych metod ich odzysku przy wykorzystaniu recyklingu zużytych produktów lub wydzielania ich z odpadów. Dotychczas odzysk metali ze źródeł wtórnych odbywał się tradycyjnymi metodami pirometalurgicznymi lub hydrometalurgicznymi. Jednakże ze względu na duże podobieństwo chemiczne pierwiastków ziem rzadkich i tworzenie mieszanin izomorficznych, proces ich rozdzielania jest ogromnym wyzwaniem. W związku z tym większość prac skoncentrowana jest obecnie na fizykochemicznych metodach ich separacji takich jak:



strącanie, współstrącanie, wymiana jonowa, adsorpcja, procesy elektrochemiczne i membranowe. Zastosowanie wymiany jonowej pozwala na separację czystych metali zarówno z roztworów odpadowych, jak również z roztworów otrzymanych po procesie ługowania surowców zawierających w swoim składzie te pierwiastki. Zagadnienia te podejmowane są przez Doktorantkę w recenzowanej pracy doktorskiej, co świadczy o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru oryginalnej tematyki badawczej.

Oceniana rozprawa doktorska została zredagowana w języku polskim i przedstawiona na 330 stronach maszynopisu, jest to więc bardzo obszerny materiał zawierający istotne elementy naukowe. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Pierwsza część pracy obejmuje *Spis treści, Wykaz skrótów, Wprowadzenie oraz Część teoretyczną*. Kolejne rozdziały to: *Cel pracy, Metodyka i analityka badań, Wyniki badań i ich dyskusja*, a także *Podsumowanie wyników i wnioski*. Praca zakończona jest spisem literatury obejmującym 318 pozycji bibliograficznych. Autorka zawarła w rozprawie doktorskiej również swój dorobek naukowy oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Podział pracy na poszczególne rozdziały jest prawidłowy i porządkuje jej treść. Oceniana rozprawa zawiera aż 322 rysunki i 59 tabel, do których znajdują się odniesienia w tekście. Na uwagę zasługuje fakt, że szata graficzna opracowania jest bardzo estetyczna i czytelna, co mimo wielu stron, przyczynia się do przejrzystości analizowanego materiału.

W części teoretycznej rozprawy doktorskiej, Pani mgr Dominika Fila w sposób uporządkowany przybliżyła informacje dotyczące występowania, właściwości fizykochemicznych i zastosowania pierwiastków ziem rzadkich. Następnie, przedstawiła możliwości ich pozyskiwania, podkreślając dominujący udział Chin w światowej produkcji. Bardzo ciekawym elementem było zaprezentowanie zmian cen tlenków pierwiastków ziem rzadkich (REO) w ostatnich latach i przyczyn tego zjawiska. Dodatkowo Doktorantka dokonała przeglądu literaturowego w obszarze recyklingu pierwiastków ziem rzadkich ze złóż rud, zużytych produktów konsumenckich, składowisk odpadów, złomu utworzonego z tlenków metali ziem rzadkich. Wykazała, że recykling może być ekonomicznym i przyjaznym dla środowiska sposobem umożliwiającym zaspokojenie rosnącego zapotrzebowania na pierwiastki ziem rzadkich na całym świecie. Najwięcej uwagi w części teoretycznej poświęcono metodom wydzielania i rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich takim jak: ługowanie, wytrącanie,

ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz wymiana jonowa z zastosowaniem jonitów chelatujących zawierających różne grupy funkcyjne.

Podsumowując część teoretyczną można stwierdzić, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób przejrzysty, logiczny i interesujący. Ponadto świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki.

Wnikliwa analiza literaturowa była podstawą do sformułowania nadrzędnego celu pracy, którym było określenie możliwości zastosowania wymiennicy jonowych zawierających różne grupy funkcyjne m.in. iminodioctowe, sulfonowe, fosfonowe, karboksylowe w procesie sorpcji jonów La(III) i Ni(II), wchodzących w skład akumulatorów niklowo-wodorkowych w środowisku kwasu azotowego(V) oraz kwasu cytrynowego. Autorka przedstawiła również w sposób wyczerpujący szereg celów szczegółowych, spośród których należy przede wszystkim wymienić:

- charakterystykę fizykochemiczną wymiennicy jonowych za pomocą różnych technik badawczych takich jak: spektroskopia w podczerwieni, skaningowa mikroskopia elektronowa, niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu, termograwimetria, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X, miareczkowanie potencjometryczne, przed i po procesie sorpcji jonów metali,
- optymalizację parametrów procesu sorpcji jonów La(III) i Ni(II) z układów jednoskładnikowych,
- wyznaczenie parametrów kinetycznych procesów sorpcji przy wykorzystaniu modeli kinetycznych pseudo-pierwszego rzędu Lagergrena, pseudo-drugiego rzędu Ho-McKaya, dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera-Morrisa oraz modelu Boyda,
- określenie parametrów równowagowych i mechanizmu procesu sorpcji przy zastosowaniu modeli izoterm Langmuira, Freundlicha i Temkina,
- wyznaczenie parametrów termodynamicznych procesu sorpcji tj. zmiany energii swobodnej Gibbsa, zmiany entalpii oraz entropii,
- ocenę możliwości regeneracji jonitów po procesie adsorpcji i możliwości ich powtórnego zastosowania w kolejnych cyklach sorpcja/desorpcja,
- określenie przydatności jonitów w procesach sorpcji jonów La(III) i Ni(II) w warunkach dynamicznych w środowisku kwasu azotowego(V).



W kolejnej części pracy doktorskiej – rozdziale *Metodyka i analityka badań*, Pani mgr Dominika Fila przedstawiła spis odczynników chemicznych, sprzętu laboratoryjnego oraz syntetycznych wymienniczy jonowych w formie sodowej i wodorowej wykorzystanych w trakcie wykonywania testów sorpcyjnych. Ponadto opisała metody i techniki zastosowane do charakterystyki fizykochemicznej wymienniczy jonowych (FTIR, SEM, niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja N₂, XPS, TG, analiza sitowa, analiza punktu zerowego ładunku elektrycznego i gęstości ładunku elektrycznego). Trzeba podkreślić, że ich dobór jest perfekcyjnie przemyślany i profesjonalny. Doktorantka przedstawiła również bardzo szczegółowo metodykę badań procesów sorpcji jonów La(III) i Ni(II) z roztworów kwasu azotowego(V) i kwasu cytrynowego w układach jedno- i dwuskładnikowych, a także równania wykorzystane do wyznaczenia parametrów kinetycznych, równowagowych i termodynamicznych.

Część pracy poświęcona wynikom badań i ich dyskusji obejmuje dogłębną analizę właściwości fizykochemicznych wymienniczy jonowych oraz procesów sorpcji jonów metali prowadzonych z ich udziałem. Na podstawie zaawansowanych badań, Autorka wyciągnęła szereg bardzo istotnych wniosków. Wykazała między innymi, że zastosowane wymiennicze jonowe charakteryzują się niewielkimi powierzchniami właściwymi i objętościami porów, a ich zdolności sorpcyjne zależą od obecności powierzchniowych grup iminodioctowych, aminofosfonowych, sulfonowych, fosfonowych i karboksylowych. Identyfikację poszczególnych grup funkcyjnych jonitów umożliwiły widma spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X. Analiza spektroskopowa potwierdziła obecność jonów La(III) w matrycy polimerowej jonitów po procesie sorpcji oraz tworzenie wiązań La-O. Na podstawie zdjęć skaningowej mikroskopii elektronowej Doktorantka stwierdziła, że zastosowane wymiennicze jonowe charakteryzują się kulistym kształtem ziaren różniących się wielkością, a chropowatość ich powierzchni zmienia się po procesie sorpcji jonów metali. Wykazała, że jonitem o najmniejszej stabilności termicznej jest Purolite S957, z kolei Lewatit Monoplus SP112, Amberlite IRC747, Purolite S940 i Purolite S950 cechują się największą stabilnością termiczną ulegającą obniżeniu po procesie sorpcji jonów La(III). Ponadto Autorka zaobserwowała, że w zależności od rodzaju grup funkcyjnych w strukturze jonitów, wartości punktu zerowego ładunku elektrycznego zmieniały się w szerokim zakresie 1,85-9,98.



W mojej ocenie, najistotniejszym elementem badań było przeprowadzenie testów sorpcyjnych, a w szczególności optymalizacja ich parametrów takich jak: masa jonitu, stężenie kwasu azotowego(V), stosunku molowego kwas cytrynowy: jon metalu, czas kontaktu faz roztwór-jonit, stężenie początkowe jonów metali oraz temperatura, które mają zasadniczy wpływ na ich wydajność. Autorka wykazała, że w przypadku procesu sorpcji prowadzonego w środowisku kwasu azotowego(V) niezależnie od zastosowanego wymiennicza jonowego optymalna masa, dla której uzyskano największe wydajności usuwania jonów metali wynosi 0,1 g. Ponadto udowodniła, że spadek kwasowości układu prowadzi do wzrostu pojemności sorpcyjnych zastosowanych jonitów. Równowagę procesu osiągnięto po 60 minutach dla większości wymienniczy jonowych. Wyjątek stanowią Purolite S957, Diphonix i Lewatit Monoplus SP112, dla których czas potrzebny dla ustalenia równowagi był krótszy – odpowiednio 30 minut dla Purolite S957 i Lewatit Monoplus SP112 oraz 2 minuty dla Diphonix. W przypadku procesów sorpcji jonów La(III) i Ni(II) zachodzących w obecności kwasu cytrynowego, największe pojemności sorpcyjne jonitów uzyskano dla stosunku molowego kwas cytrynowy: jon metalu równego 1:1. Czas niezbędny do osiągnięcia stanu równowagi procesu mieścił się w zakresie 60-120 minut dla większości jonitów. Sorpcja jonów metali zachodziła zdecydowanie szybciej z udziałem jonitów Purolite S957 i Diphonix. Wzrost temperatury układu z 293 do 333 K powodował zwiększenie efektywności sorpcji jonów La(III) oraz Ni(II) zarówno w środowisku kwasu azotowego(V) i kwasu cytrynowego. Dodatkowo wartości zmiany standardowej entalpii (ΔH°) sugerują endotermiczny charakter procesów sorpcyjnych, z kolei dodatnie wartości zmiany entropii (ΔS°) wskazują na rosnącą losowość na granicy faz jonit-roztwór podczas ich przebiegu. Ponadto wykazano, że procesy sorpcji jonów metali zachodziły spontanicznie o czym świadczą ujemne wartości zmiany energii swobodnej Gibbsa (ΔG°). Celem zdefiniowania mechanizmu oddziaływań na granicy adsorbent-adsorbat Doktorantka przeprowadziła teoretyczny opis procesu sorpcji wykorzystując modele kinetyki pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu, a także model dyfuzji wewnątrzcząstkowej. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na stwierdzenie, że równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu może być z powodzeniem zastosowane do opisu kinetyki sorpcji jonów La(III) oraz Ni(II) na wymienniczych jonowych, gdyż spełnione są następujące warunki: współczynniki



determinacji osiągają wysokie wartości (0,990-1,000), a obliczone wartości pojemności sorpcyjnych są w znacznym stopniu zgodne z pojemnościami sorpcyjnymi wyznaczonymi eksperymentalnie. Doktorantka wykazała, że na szybkość procesu sorpcji jonów metali miała wpływ głównie dyfuzja filmowa. Ponadto udowodniła w pracy, że procesy sorpcji najlepiej opisuje model izotermy Langmuira, wskazujący na tworzenie monowarstwy jonów metali na wymienniczkach jonowych. Warto zaznaczyć, że przy doborze odpowiedniego adsorbentu należy wziąć pod uwagę możliwości jego regeneracji, która jest niezwykle istotna z punktu widzenia jego powtórnego użycia oraz odzysku cennych związków. Pani mgr Dominika Fila stwierdziła, że zastosowanie kwasu azotowego(V) o stężeniu 2 mol/L pozwala na uzyskanie wysokiej wydajności desorpcji jonów La(III) i Ni(II), a wszystkie jonity charakteryzują się wysokim potencjałem regeneracyjnym.

W przypadku procesów sorpcyjnych prowadzonych w układach dwuskładnikowych, wymiennicze jonowe wykazywały wyższe powinowactwo do jonów metali na III stopniu utlenienia. Jedynymi jonami zakłócającymi proces sorpcji jonów La(III) były jony Fe(III) obecne w układzie, powodując spadek jego wydajności w porównaniu do układu jednoskładnikowego.

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka udowodniła, że na wymienniczkach jonowych zachodzi sorpcja chemiczna jonów metali zachodząca głównie dzięki obecności na ich powierzchni charakterystycznych grup funkcyjnych. Spośród wszystkich zastosowanych jonitów najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzują się Diphonix, Purolite S957 oraz Lewatit Monoplus SP112 zarówno w środowisku kwasu azotowego(V), jak i kwasu cytrynowego.

Pani mgr Dominika Fila przedstawiła szeroki zakres pracy jaki realizowała, aby osiągnąć postawione sobie cele. Zrealizowanie celów rozprawy wymagało opanowania dużych umiejętności eksperymentalnych, które to Doktorantka niewątpliwie posiada. Biorąc pod uwagę następujące elementy pracy: dobór tematu, zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że oceniana praca zawiera wiele elementów nowości naukowych. Autorka bezbłędnie dobrała i zastosowała metody badawcze i wzorowo przeprowadziła interpretację otrzymanych wyników. Treść rozprawy dowodzi, że dobrze rozumie ona podjętą tematykę, a znajomość przedstawionego przez Doktorantkę zagadnienia oceniam bardzo wysoko.





Dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie i językowe, które w żaden sposób nie umniejszają jej wartości. Z obowiązku recenzenta przytoczę kilka przykładów. Autorka użyła następujących sformułowań: „*Dwa nowe tlenki znalezione w tlenku itru nazwano erbem i terbem, a te znalezione w tlenku ceru nazwano lantanem i didymem*” podczas gdy erb, terb oraz lantan to pierwiastki chemiczne, a nie tlenki, kolejne: „*REE zawarte w tego typu katalizatorach są stosunkowo niskiej wartości*” zamiast „*katalizatory tego typu charakteryzują się niską zawartością REE*”, czy „*pory zawarte w próbkach jonitów są w większości mezoporowate i makroporowate*” zamiast „*próbki jonitów zawierają w swojej strukturze mezopory i makropory*”, stosowanie określenia „*stany utlenienia*” w kontekście „*stopni utlenienia*”, „*grupa karboksylanowa*” zamiast „*grupa karboksylowa*”, czy różne formy zapisu stopu „*miszmetal*”/”*mischmetal*”, które powinny być ujednolicone.

W pracy nie znalazłam elementów, które budziłyby jakiegokolwiek merytoryczne wątpliwości, niemniej jednak w dalszej części recenzji pozwolę sobie zadać Doktorantce kilka pytań, bardziej w charakterze nawiązania dyskusji naukowej, niż zastrzeżeń.

1. Co skłoniło Doktorantkę do wyboru zastosowanych w pracy wymiennicy jonowych?
2. Czy Doktorantka mogłaby wyjaśnić dlaczego jony Fe(III) powodują zmniejszenie efektywności sorpcji jonów La(III) w porównaniu do układu jednoskładnikowego?
3. Czy Doktorantka rozważyła zastosowanie w procesach desorpcji innych czynników desorbujących niż kwas azotowy(V) i kwas chlorowodorowy?
4. Bardzo interesujące również byłoby porównanie zdolności sorpcyjnych wymiennicy jonowych względem jonów La(III) i Ni(II) z innymi powszechnie stosowanymi adsorbentami.
5. Jak Doktorantka ocenia możliwość rzeczywistego zastosowania wymiennicy jonowych w praktyce przemysłowej?

Na koniec, chciałabym pokrótce podsumować dotychczasową działalność naukową Pani mgr Dominiki Fili. Jest ona współautorką łącznie siedmiu publikacji w czasopismach z listy *JCR*, jednej publikacji spoza listy *JCR*, ośmiu rozdziałów w monografiach oraz dziewięciu recenzowanych, pełnotekstowych komunikatów w materiałach konferencyjnych, co na początkowym etapie kariery naukowej można uznać za imponujący, godny uznania wynik. Doktorantka jest również współautorką licznych komunikatów ustnych i plakatowych



na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Na podkreślenie zasługuje także udział Pani mgr Dominiki Fili w realizacji projektów badawczych: Preludium NCN w roli kierownika oraz jako wykonawcy w dwóch projektach finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Dow Chemical Company.

Podsumowując, jednoznacznie stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Dominiki Fili jest nowatorska i stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny – nauki chemiczne. Realizacja badań wymagała od Doktorantki dużej wiedzy teoretycznej oraz umiejętności praktycznych. Podjęcie tematu badawczego uważam za celowe i w pełni uzasadnione. Doktorantka posiada odpowiednie przygotowanie dla rozwiązania postawionych problemów, co w pełni wykazała w rozprawie doktorskiej. Uzyskane wyniki mają ogromne znaczenie naukowe, ale są również cennym materiałem z punktu widzenia aplikacyjnego, szczególnie w pracach związanych z projektowaniem sorbentów efektywnych w procesach odzysku jonów pierwiastków ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu zużytych akumulatorów niklowo-wodorkowych.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Dominiki Fili zatytułowanej „Zastosowanie jonitów chelatujących w procesie odzysku pierwiastków ziem rzadkich ze zużytych akumulatorów niklowo-wodorkowych” jednoznacznie stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymogi określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wniosuję zatem do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej, niepodważalny wkład w rozwój uprawianej przez Doktorantkę dyscypliny naukowej potwierdzony licznymi osiągnięciami, a w szczególności wykazane zaangażowanie, rzetelność naukową i ambicję, wniosuję o wyróżnienie ocenianej dysertacji stosowną nagrodą.

Joanna Gościan'ska