



Politechnika Wroclawska

# AUTOREFERAT

**Załącznik nr 3**

Dr inż. Anna Siekierka

Politechnika Wroclawska  
Wydział Chemiczny

Wrocław  
2024

## SPIS TREŚCI

I. Imię i nazwisko .....	4
II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku i ich uznania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.....	4
III. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych ..	5
IV. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.....	5
A. Zestawienie publikacji składających się na osiągnięcia naukowe .....	5
B. Publikacje uzupełniające .....	7
C. Parametry bibliometryczne prezentowanego osiągnięcia naukowego .....	7
D. Omówienie przedstawionych osiągnięć.....	7
D.1. Wprowadzenie .....	7
D.1.1. Znaczenie odzysku metali na przykładzie kationów litu i kobaltu .....	8
D.1.2. Procesy recyklingu metali na przykładzie pierwotnych i wtórnych źródeł litu.....	9
D.2. Omówienie osiągnięć naukowych.....	13
D.2.1. Selektywne frakcjonowanie kationów metali za pomocą pojemnościowej dejonizacji.....	14
D.2.2. Pojemnościowe mieszanie jako alternatywa do konwersji energii z wód zasolonych .....	22
D.2.3. Selektywne membrany kationowymienne w procesie elektrodializy .....	27
D.2.4. Odwrócona elektrodializa jako alternatywa do konwersji energii i recyklingu metali.....	34
D.3. Podsumowanie.....	36
V. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	38
A. Aktywność naukowa w instytucjach zagranicznych i krajowych .....	38
VI. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę .....	39
A. Doświadczenie dydaktyczne.....	39
A1. Prowadzenie zajęć dydaktycznych.....	39
A2. Promotor/opiekun prac dyplomowych .....	40
A3. Współpraca międzynarodowa w ramach prowadzenia zajęć dydaktycznych .....	41
B. Doświadczenia w pracy międzyuczelnianej i międzynarodowej .....	41
B1. Współpraca międzynarodowa w prowadzeniu badań naukowych .....	41
C. Doświadczenie w popularyzacji nauki .....	44
D. Doświadczenia organizacyjne.....	45

E. Doświadczenie we współpracy z przemysłem .....	45
VII. Inne informacje, ważne, dotyczące kariery zawodowej habilitanta .....	46
A. Uczestnictwo w organizacjach i towarzystwach.....	46
B. Nagrody i wyróżnienia.....	46
C. Finansowanie badań naukowych .....	47
D. Podsumowanie aktywności naukowej .....	48
VIII. Bibliografia.....	49

I. Imię i nazwisko

**ANNA MARTA SIEKIERKA**

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku i ich uznania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

**2014-2019** Doktor nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplina: inżynieria chemiczna

**Rozprawa została wyróżniona**

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Bryjak

Tytuł rozprawy: Metoda pojemnościowej dejonizacji do selektywnego wychwytu jonów litu z roztworów wodnych

Recenzenci: prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia, ZUT, Szczecin

prof. dr hab. Stanisław Koter, UMK, Toruń

**2013-2014** Magister inżynier Technologii Chemicznej

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny

Promotor: prof. dr hab. Inż. Marek Bryjak

Tytuł: Samoorganizujące się membrany do filtracji białek

Recenzent: dr hab. inż. Dorota Jermakowicz-Bartkowiak

**2009-2013** Inżynier Technologii Chemicznej

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Bryjak

Tytuł: Jonowymienne membrany do odsalania wody na elektrodach węglowych

Recenzent: dr hab. inż. Joanna Wolska

III. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

*Zatrudnienie w krajowych jednostkach naukowych:*

**10.2020-obecnie, Adiunkt naukowo-dydaktyczny**

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, Polska

*Zatrudnienie w zagranicznych jednostkach naukowych:*

**08.2019-08.2020, Associate Research Fellow, Electro-Membrane Separation**

Institute for Frontier Materials, Deakin University, Waurn Ponds, Australia

IV. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej

W poniższym punkcie przedstawiam moje osiągnięcia naukowe zatytułowane:

**„Systemy elektromembranowe do frakcjonowania jonów metali wraz z możliwością odzysku energii na przykładzie kationów metali”**

Systemy elektromembranowe są istotnym elementem rozdziału roztworów wodnych, wspomaganych zewnętrznym polem elektrycznym. Odgrywają znaczącą rolę we frakcjonowaniu poszczególnych jonów metali i niemetali, umożliwiając ich racjonalnie zagospodarowanie oraz mogą wspomagać procesy odzysku energii, czyniąc je procesami wydajnymi energetycznie.

**A. Zestawienie publikacji składających się na osiągnięcia naukowe**

Na przedstawione osiągnięcia naukowe składa się cykl dziewięciu artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR) o sumarycznym **IF równym 69,2**, o średnim **IF równym 7,7**, sumie punktów **MNiSW na poziomie 1360** oraz **liczbie cytowań 112**.

**H1. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, Lithium and magnesium separation from brines by hybrid capacitive deionization, Desalination 527:115569 (2022) 1-15

10.1016/j.desal.2022.115569

IF = 9,9; punkty MNiSW: 200; cytowania: 22

**H2. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, Preparation of electrodes for hybrid capacitive deionization and its influence on the adsorption behaviour, *Separation Science and Technology* 55:12 (2020) 2238-2249

10.1080/01496395.2019.1609032

IF = 2,5; punkty MNiSW: 40; cytowania: 12

---

**H3. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, Lithium iron manganese oxide as an adsorbent for capturing lithium ions in hybrid capacitive deionization with different electrical modes, *Separation and Purification Technology* 236 (2020) 116234

10.1016/j.seppur.2019.116234

IF = 7,3; punkty MNiSW: 140; cytowania: 27

---

**H4. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, K.Smolińska-Kempisty, M. Bryjak, Charge-doped electrodes for power production using the salinity gradient in CapMix, *Desalination* 495 (2020) 114670

10.1016/j.desal.2020.114670

IF = 9,5; punkty MNiSW: 200; cytowania: 16

---

**H5.** Katarzyna Smolińska-Kempisty<sup>✉</sup>, **A.Siekierka**, M. Bryjak, Interpolymer ion exchange membranes for CapMix process, *Desalination* 482 (2020) 114384

10.1016/j.desal.2020.114384

IF = 9,5; punkty MNiSW: 200; cytowania: 13

---

**H6. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, F. Yalcinkaya, Selective cobalt-exchange membranes for electrodialysis dedicated for cobalt recovery from lithium, cobalt and nickel solutions, *Separation and Purification Technology* 299 (2022) 121695

10.1016/j.seppur.2022.121695

IF = 8,6; punkty MNiSW: 140; cytowania: 14

---

**H7. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, D.L. Callahan, W. Kujawski, L.F. Dumée<sup>✉</sup>, Ultra-selective chelating membranes for recycling of cobalt from lithium-ion spent battery effluents by electrodialysis, *Desalination* 556 (2023) 116561

10.1016/j.desal.2023.116561

IF = 9,9; punkty MNiSW: 200; cytowania: 6

---

**H8. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, J. Nowicka, M. Ostrowska, Mechanism of selective transportation of metal ions across chelating membranes in electrodialysis, *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* 189 (2023) 109408

10.1016/j.cep.2023.109408

IF = 4,3; punkty MNiSW: 140; cytowania: 0

---

**H9. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, F. Yalcinkaya, M. Bryjak, Recovery of transition metal ions with simultaneous power generation by reverse electrodialysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11:3 (2023) 110145

10.1016/j.jece.2023.110145

IF= 7,7; punkty MNiSW: 100; cytowania: 2

---

## B. Publikacje uzupełniające

Warto zaznaczyć, że jestem współautorką innych publikacji naukowych zawartych w bazie JCR, których tematyka bezpośrednio wiąże się z przedstawionymi osiągnięciami naukowymi. Publikacje te mają charakter przeglądowy, zatem stanowią one uzupełnienie informacji, a ich wykaz znajduje się w załączniku „Wykaz osiągnięć naukowych lub artystycznych, stanowiący znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny” i są to publikacje **P11 i P15**.

## C. Parametry bibliometryczne prezentowanego osiągnięcia naukowego

	Impact factor	Punkty MNiSW	Cytowania
Prace H1-H9	69,2	1360	97
<b>Średni wynik w przeliczeniu na pojedynczą pracę</b>	<b>7,7</b>	<b>151,1</b>	<b>10,7</b>

## D. Omówienie przedstawionych osiągnięć

Przedstawione osiągnięcia naukowe zaprezentowane są w monotematycznym cyklu dziewięciu publikacji naukowych. Publikacje te zostały podzielone na poszczególne grupy, obejmujące dokonania w zakresie otrzymania selektywnych sorbentów i membran oraz ich zastosowania w różnych procesach elektromembranowych, dedykowanych do separacji, konwersji oraz separacji i konwersji energii. Publikacje **H6 i H9** są wynikiem badań prowadzonych podczas stażu w Technical University of Liberec w Liberecu, w Czechach. Publikacja **H7** to rezultat wyników otrzymanych podczas stażu w Deakin University, w Geelong, w Australii. Publikacja **H1** została wsparta finansowo przez stypendium START z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej. Publikacje **H2 i H3** były finansowane ze środków pochodzących z projektu Preludium, w którym pełniłam rolę kierownika. Publikacje **H4 i H5** zostały wsparte przez projekt GEOTHERM w ramach współpracy bilateralnej Polska-Turcja.

### D.1. Wprowadzenie

Obecny styl życia niewątpliwie kojarzony jest z dużym zapotrzebowaniem na metale, minerały i składniki odżywcze. Główne metale - w tym lit, kobalt, nikiel, mangan, miedź, cynk, żelazo, sód, magnez - posiadają fundamentalne znaczenie w transporcie, komunikacji, elektronice oraz innych gałęziach współczesnego przemysłu [1]. Produkcja i dalszy rozwój wielu nowoczesnych wyrobów, takich jak smartfony, chipy komputerowe i urządzenia wykorzystujące energie odnawialną, opierają się na materiałach zawierających cenne metale, jak również na ich funkcjonalności. Biorąc pod uwagę sytuację krajów rozwijających się, oczekuje się, że w najbliższej przyszłości popyt na metale wzrośnie kilkukrotnie. Zatem dalszy rozwój technologiczny i społeczno-gospodarczy w dużym stopniu zależy od zrównoważonych i efektywnych dostaw metali. Obecnie zwiększone zapotrzebowanie zaspokajane jest głównie

poprzez wydobycie większej ilości metali i minerałów – niektóre z nich to metale ziem rzadkich, których podaż jest ograniczona. W związku z tym łatwo dostępne zasoby surowców wyczerpują się w coraz szybszym tempie. Ponadto jakość pozostałych rud jest gorsza, koszty wydobycia wysokie, a techniki wydobycia często powodują niekorzystne skutki dla środowiska, takie jak zanieczyszczenie powietrza, wody, gleby i wylesianie [1]. Dodatkowo ilość potrzebnej energii wzrasta, czyniąc te technologie nieefektywnymi. Recykling metali – kolejne działanie w kierunku zaspokojenia popytu na metale – w ciągu najbliższych kilku dekad zapewni jedynie niewielki ułamek przyszłego zapotrzebowania. Zatem zrównoważone dostawy metali w przyszłości będą całkowicie zależne od dostępności alternatywnych, zrównoważonych źródeł metali i rozwoju odpowiednich technologii ich odzysku. Znaczna ilość metali i minerałów w postaci rozpuszczonych substancji stałych jest obecna w płynnych źródłach, takich jak woda morska, solanki (geotermalne), strumienie ścieków poprocesowych oraz poługowniczych.

#### **D.1.1. Znaczenie odzysku metali na przykładzie kationów litu i kobaltu**

Lit, trzeci pierwiastek układu okresowego, znalazł szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu takich jak medycyna, transport czy inżynieria lotnicza. Jednak największe zapotrzebowanie na ten pierwiastek wzrosło w przypadku urządzeń elektronicznych, pojazdów elektrycznych i przenośnych magazynów energii takich jak baterie czy kondensatory.

Zasoby litu można podzielić na źródła pierwotne i wtórne. Źródła pierwotne obejmują skały mineralne [2], słone jeziora [3], solanki [4], wodę morską [5], wody podziemne [6] i wody gruntowe [7], natomiast źródłami wtórnymi są zazwyczaj wszelkie urządzenia zawierające lit, takie jak baterie, kondensatory [8,9] czy ogólnie elektroodpady. Światowe zasoby pierwotne litu szacuje się na ponad 250 miliardów ton [10], z czego 230 miliardów ton znajduje się w oceanach, a pozostała ilość występuje w postaci rud lub solanek kontynentalnych. Zapotrzebowanie na lit metaliczny i jego sole wzrosło wykładniczo w ciągu ostatnich 20 lat i w 2015 r. wynosiło 33 300 ton. Światowa produkcja litu w 2017 r. [2] pochodziła głównie z Australii, Chin, Argentyny i Chile.

Obecne strategie komercyjne produkcji litu ze źródeł pierwotnych opierają się głównie na wydobyciu litu z solanek kontynentalnych (59%) i solanek geotermalnych (3%), a także przerobieniu rud w postaci skał twardych (25%) i minerałów hektorytowych (7%). Lit można także wydobywać z wód powierzchniowych i oceanicznych. Chociaż wody oceaniczne zawierają od 0,1 do 0,2 ppm Li, obecnie dostępne technologie pozwalające na ekstrakcje kationów litu w tak niskich stężeniach są czasochłonne. Z drugiej strony stężenie Li wynoszące 10–20 ppm w solankach geotermalnych jest znacznie bardziej potencjalowe, ale problemy związane z obecnością jonów innych metali o wysokim stężeniu, takich jak arsen, rtęć czy bor sprawiają, że selektywna



ekstrakcja staje się wyzwaniem. Solanki ze słonych jezior należą do najbardziej skoncentrowanych, naturalnie występujących źródeł jonów litu, których zawartość waha się od kilkuset ppm do kilku tysięcy ppm. Poważnym wyzwaniem w ekstrakcji litu z tego źródła jest obecność zakłócających jonów, które przyczyniają się do twardości wody, takich jak wapń i magnez. Stosunek  $Mg^{2+}/Li^+$  jest zwykle większy niż 40, a w niektórych skrajnych przypadkach może sięgać nawet 200 [11].

Wtórne źródła litu powstają w wyniku recyklingu odpadów elektronicznych, w tym baterii i kondensatorów. Ilość Li w częściach elektronicznych znacznie różni się w zależności od producenta i użytej technologii, ale materiały te nadal zazwyczaj stanowią znaczący składnik. Biorąc pod uwagę obecny model gospodarczy, skupiający się na obiegu zamkniętym, konieczne jest przetworzenie i ponowne wykorzystanie zużytych komponentów zawierających lit. Obecnie zakłada się, że globalna produkcja ogniw akumulatorowych wzrośnie do poziomu 2000 GWh/rok do roku 2030, przy scenariuszu minimalnym na poziomie 1500 GWh/rok i maksymalnym na poziomie 3200 GWh/rok [12]. Ze względu na wysoki poziom cennych metali w zużytych LIB, takich jak kobalt (5–35% wag.), nikiel (5–10%) i lit (2–7%), odpady te stają się cennymi źródłami Co i Li [11,13]. Co więcej, procesy recyklingowe LIBs są również kluczowe z punktu widzenia dostatecznie dużej zawartości kobaltu. Źródła kobaltu będą narażone na zwiększone ryzyko dostaw w miarę rozwoju rynku, przede wszystkim ze względu na fakt, że prawie 70% całkowitych zasobów kobaltu znajduje się w jednym kraju – Demokratycznej Republice Konga. W rezultacie stwierdzono, że ryzyko zakłóceń w łańcuchu dostaw jest wysokie [14]. Istnieje zatem potrzeba zabezpieczenia dostaw kobaltu poprzez skupienie się na źródłach alternatywnych – recyklingu z odpadów [15]. Rozwiązanie to przyniesie korzyści w postaci ograniczenia zużycia metali pierwotnych, zabezpieczenia dostaw surowców i ograniczenia ilości odpadów.

Konwencjonalne baterie litowo-jonowe wykorzystują  $LiCoO_2$  [16],  $LiMn_2O_2$  [17],  $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$  lub  $LiFePO_4$  [18]. Dodatkowo jedna tona LIBs prezentuje wartość monetarną litu wynoszącą 8500 dolarów amerykańskich oraz wartość monetarną kobaltu wynoszącą 7200 dolarów amerykańskich. Elektrolit LIB, którego rolą jest wspomaganie szybkiego transportu jonów nośnikowych przez elektrody, składa się zazwyczaj z  $LiPF_6$  [19] z dodatkami takimi jak  $NaPF_6$  [20] lub  $LiBF_4$  [21].

### **D.1.2. Procesy recyklingu metali na przykładzie pierwotnych i wtórnych źródeł litu**

Porównanie różnych typów konwencjonalnych metod ekstrakcji litu z solanek podsumowano w **Tabeli 1**. Tradycyjne metody produkcji związków litu z solanek obejmują odparowanie, adsorpcję kolumnową czy dializę dyfuzyjną, co prowadzi do uzyskania roztworów wzbogaconych w Li, które są dalej zagęszczane na drodze wymiany jonowej, adsorpcji sekwencyjnej lub ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Żywcice

jonowymiennymi (IEX) należą do najczęściej stosowanych technologii ekstrakcji Li z roztworów wodnych. Komercyjne materiały IEX, w tym MC50 (Chemie AG, Bitterfeld-Wolfen, Niemcy), TP207 (Bayer AG) i Y80-N Chemie AG (Chemie AG, Bitterfeld-Wolfen, Niemcy) zostały użyte do wydzielenia Li z solanek [22]. Wykazano również ekstrakcję jonów litu z wód Morza Martwego przy zastosowaniu cieczy jonowych takich jak fosforan triizobutyli oraz chromatografii cieczowej z wykorzystywaniem poliakryloamidu Bio Gel P-2 i Blue Dextran 2000, wykazując selektywny odzysk litu wobec kationów  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  [23]. Dodatkowo zbadano hybrydowe wymiennicze jonowe oparte na nieorganicznych adsorbentach pod kątem skutecznego wychwytywania jonów Li z solanek. Na przykład nieorganiczny wymiennicz jonowy  $H_2TiO_3$  wykorzystano do oddzielenia litu z jeziora Uyuni w Boliwii, wykazując zdolność adsorpcji jonów litowo-jonowych szacowaną na 32,6 mg/g (4,8 mmol/g) przy pH 6,5 [24]. Ponadto zastosowano antymonian tytanu (IV) w celu zmniejszenia zawartości  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$ .

Atrakcyjnymi energetycznie technologiami umożliwiającymi ekonomiczny wychwyt jonów litu z roztworów wodnych są procesy membranowe. Do selektywnego zatężania i oddzielania jonów litu stosowano odwróconą osmozę (RO) i nanofiltrację (NF) [25]. Membrany NF90 umożliwiły oddzielenie  $Li^+$  od soli  $Mg^{2+}$  na poziomie 85% wag. przy stosunkowo niskim zakresie odsalania wynoszącym około 15% wag. litu. Procesy membranowe można zintensyfikować w kierunku rozdzielania Li i B z wód geotermalnych poprzez połączenie technologii membranowych z adsorbentami [26]. Dowex XUS-43594 w połączeniu z żywicami jonowymiennymi  $\lambda$ - $MnO_2$  umożliwił selektywną ekstrakcję litu i boru odpowiednio na poziomie 100% i 83% [26]. W celu odzyskiwania litu rozważano również destylację membranową w połączeniu z procesami krystalizacji. W procesach destylacji membranowej z bezpośrednim kontaktem i destylacji z membraną osmotyczną uzyskano wysokie stopnie nasycenia LiCl w roztworze wodnym [27].

**Tabela 1.** Porównanie procesów do odzysku litu z wód zasolonych

Proces	Adsorpcja	Technologie membranowe	Technologie termiczne
Czynnik aktywny	Żywice jonowymiennymi, sorbenty, takie jak węgiel aktywny lub materiały typu spinelowego	Membrany jonowymiennymi, membrany porowate i nieporowate, asymetryczne z aktywną cienką warstwą	Energia cieplna ze światła słonecznego
Zakres czasowy	12-24h	12-24h	>45 dni

Temperatura	25°C	25°C	W zależności od regionu (25°C-35°C)
Wady	Wymagana jest operacja sorpcji i desorpcji; operacja wsadowa; wsad kolumnowy zużywa znaczną ilość żywicy (>0,5 kg); wymagana jest obróbka wstępna	Zanieczyszczenie membran; stos membranowy, aby był skuteczny; koszty membran; wymagał powiązania separacji i koncentracji; wymagana jest obróbka wstępna; wymagane siły napędowe	Długotrwały proces; niewielka ilość solanki bogatej w sole Li <sup>+</sup> ; metoda niskoselektywna
Zalety	Elastyczność aplikacji zależy od rodzaju żywicy; wysoka selektywność; długotrwały czas użytkowania	Selektywność, operacje ciągłe	Otrzymuje się wysokie stężenia soli Li

Odzysk jonów metali ze zużytych baterii i kondensatorów można realizować na drodze procesów hydrometalurgicznych i pirometalurgicznych [28]. Jednakże obie grupy procesów wymagają wstępnej obróbki mechanicznej w celu wyodrębnienia poszczególnych elementów zużytego złomu bateryjnego. Dodatkowo przeprowadza się również procesy hybrydowe łączące obie operacje w jedną technologię odzysku metali.

Procesy pirometalurgiczne przeprowadza się w zakresie temperatur od 800°C do 1000°C [29]. Do odzysku litu i kobaltu z LiCoO<sub>2</sub> zastosowano kalcynację w powietrzu w przedziale temperaturowym 850-950°C w czasie 12 godzin [30]. Wykorzystywano również prażenie beztlenowe połączone z mokrą separacją oraz regeneracją węglanów kobaltu i litu w temperaturze 1000°C. W wyniku czego odzysk kobaltu i litu w postaci węglanów wyniósł 95,72% i 98,93% [31]. Do przetwarzania odpadów LIBs zastosowano również metalurgię próżniową. Zarówno Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, jak i Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> otrzymano przez ogrzewanie w temperaturze 800°C w warunkach próżniowych, uzyskując czystość wynoszącą odpowiednio 91,3% i 95,1% [32].

Procesy hydrometalurgiczne obejmują ekstrakcje poprzez ługowanie cennych metali z LIBs, a następnie odzysk metali z powstałych roztworów potługowniczych. Istnieje

szereg metod w obrębie procesów hydrometalurgicznych, w których zoptymalizowano warunki ługowania, takie jak rodzaj, reagenty, czas i stosunek fazy stałej (LIBs) do fazy ciekłej. Wyróżnia się dwa zasadnicze rodzaje ługowania tj. ługowanie kwasowe i zasadowe [33]. Ługowanie zasadowe jest zazwyczaj bardziej selektywne, a stosowane systemy oparte są głównie na ługowaniu amoniakiem. Ługowanie kwasowe jest znacznie bardziej dominujące i charakteryzuje się wysoką wydajnością odzysku metali. Do najskuteczniejszych środków do ługowania zaliczane są kwasy nieorganiczne, takie jak HCl [34], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [35] i HNO<sub>3</sub> [36]. Natomiast do środków ługujących na bazie kwasów organicznych zalicza się kwas cytrynowy, askorbinowy, szczawiowy i mrówkowy. Wybór środka ługującego ma istotne znaczenie ze względu na aspekty ekonomiczne i środowiskowe całego procesu oraz wpływa na redukcje wytwarzania produktów ubocznych. Porównanie metod odzysku metali z baterii litowo-jonowych zestawiono w **Tabeli 2**.

**Tabela 2.** Porównanie różnych procesów odzysku metali ze zużytych baterii [37]

Proces	Pirometalurgia	Hydrometalurgia	Procesy hybrydowe
Operacje	Kruszenie mechaniczne; obróbka termiczna, obejmująca procesy kalcynacji, procesy prażenia, redukcji i chlorowania	Rozładowanie i demontaż; segregacja; procesy ługowania, w tym strącanie chemiczne; ekstrakcja rozpuszczalnikowa; reakcje żoź-żel	Rozładowanie i demontaż; segregacja; kruszenie mechaniczne; procesy mieszane obejmujące pirometalurgię i hydrometalurgię
Zalety	Łatwe skalowanie; prosta obróbka wstępna; proces wolny od kwasów i zasad	Łatwy do odzysku litu; mniejsza emisja gazów i pyłów; wysoka czystość produktów	Stosunkowo niska efektywność zużycia energii; zadowalająca skuteczność recyklingu
Wady	Wysokie zużycie energii; emisja gazów i pyłów; trudności do odzysku litu	Duże zużycie kwasów/ zasad; węzeł do oczyszczania i rozdzielania soli metali	Emisja toksycznych gazów i pyłów; złożone operacje procesowe
Przedsiębiorstwa	Accure GmbH; Batrec Industrie AG; Umicore; Inmetco, Akkuser Ltd.; SNAM	Retriev/Toxco; Recupyl; AEA;	Sony/Sumitomo

## D2. Omówienie osiągnięć naukowych

W odpowiedzi na zapotrzebowanie na niskoemisyjne oraz wydajne energetycznie procesy rozdziatu jonów metali, podjęłam tematykę badawczą związaną z selektywnym frakcjonowaniem jonów metali zawartych w pierwotnych i wtórnych źródłach litu z wykorzystywaniem procesów elektro-membranowych.

*Postawiono następujące hipotezy badawcze:*

- Za pomocą procesu hybrydowej pojemnościowej dejonizacji możliwe jest selektywne wydzielenie związków litu z mieszanin wieloskładnikowych zawierających sód, wapń, magnez, potas i lit;
- Istotną rolę w selektywnym transporcie kationów litu odgrywa sposób otrzymywania elektrod zbudowanych z selektywnych materiałów typu-spinel oraz rodzaj tego materiału;
- Za pomocą procesu pojemnościowego mieszania możliwa jest konwersja energii;
- Istotną rolę w procesie selektywnego odzysku kationów kobaltu z mieszanin wieloskładnikowych zawierających kationy kobaltu, niklu i litu odgrywają selektywne membrany kobaltowymienne w procesie elektrodializy;
- Możliwy jest jednoczesny odzysk kationów kobaltu i konwersja energii wynikająca z gradientu stężeń pomiędzy nadawcą i permeatem w odwróconej elektrodializie;
- Istotny wpływ na selektywność membran kationowymiennych ma sposób ich otrzymywania oraz rodzaj polimeru, z którego są uformowane.

Cykl habilitacyjny obejmuje cztery osiągnięcia, oparte na różnym podejściu do systemów elektromembranowych, do możliwości odzyskiwania kationów metali z pierwotnych i wtórnych źródeł litu oraz do konwersji energii. Schemat przedstawiono na **Rysunku 1**.

W skład osiągnięć wchodzi:

- I) Procesy hybrydowej pojemnościowej dejonizacji z wykorzystaniem nowych materiałów sorbujących, koncentrujących się na różnicach w sorpcji kationów, w szczególności jonów  $\text{Li}^+$ ;
- II) Proces CapMix, oparty na dwóch stałych elektrodach oraz ich konfiguracjach do konwersji energii, pochodzącej ze zjawiska generowania różnicy potencjałów podczas kontaktowania dwóch cieczy o różnym zasoleniu;
- III) Proces elektrodializy wyposażony w serie selektywnych membran kationowymiennych, przeznaczonych do odzysku kationów kobaltu;
- IV) Proces odwróconej elektrodializy do jednoczesnego odzysku kationów metali oraz konwersji energii.

	Procesy i materiały separacyjne	Procesy i materiały do konwersji energii
Procesy oparte na statycznych elektrodach	Proces HCDI do odzysku Li <sup>+</sup>	Proces CapMix do konwersji energii
Procesy oparte na membranach jonowymiennych	Proces ED do odzysku Co <sup>2+</sup>	Proces RED do odzysku Co <sup>2+</sup> i konwersji energii

**Rysunek 1.** Cztery główne osiągnięcia wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego.

### D.2.1. Selekttywne frakcjonowanie kationów metali za pomocą pojemnościowej dejonizacji

Badania przedstawione w tej części są pierwszymi z serii i stanowią kontynuację rozwiązania procesowego, zaproponowanego przeze mnie w publikacji **P22**. Publikacje te są jednoautorskie. Zatem mój wkład w powstanie artykułów z tej serii wynosi 100%.

**H1. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, Lithium and magnesium separation from brines by hybrid capacitive deionization, *Desalination* 527:115569 (2022) 1-15

10.1016/j.desal.2022.115569

IF = 9,9; punkty MNiSW: 200; cytowania: 19

W części D.1. wspomniano, iż źródła związków litu podzielone są – ze względu na pochodzenie - na pierwotne i wtórne. Do źródeł pierwotnych należą solanki, wody morskie i woda geotermalna o łącznej zawartości litu wynoszącej ok. 25 milionów ton (ok. 62% rezerwy litu na świecie). Jednakże lit w roztworach wodnych występuje w mniejszości, a jego średnie stężenie wynosi zaledwie 0,17 mg/L dla wody morskiej, 0,1-0,2 mg/L dla wód gruntowych oraz do 15 mg/L dla wód geotermalnych. Ponadto jednym z największych wyzwań w odzysku jonów litu o wysokim stopniu czystości jest występowanie dużego stężenia wielu jonów współistniejących. Szczególne znaczenie posiada Mg<sup>2+</sup> tj. wysoki stosunek Mg/Li ma negatywny wpływ na selektywność odzysku jonów litu. Pomiędzy Mg<sup>2+</sup> i Li<sup>+</sup> można rozróżnić wiele podobieństw ze względu na ich diagonalne położenie w układzie okresowym. Mają podobny potencjał jonowy, znany jako stosunek ładunku do promienia (1:0,59 = 1,7 dla Li<sup>+</sup> vs 2:0,57 = 3,5 dla Mg<sup>2+</sup>),

a dodatkowo, tworzą podobne związki metaloorganiczne i mają podobny promień jonowy (dla  $\text{Li}^+$  promień wynosi około 0,069 nm, dla  $\text{Mg}^{2+}$  około 0,072 nm). Powyższe podobieństwa stwarzają problem w separacji litu i magnezu, szczególnie przy wysokim stosunku Mg/Li. Większość słonych jezior zawierających lit posiada stosunek Mg/Li od 1 do 10, ale w niektórych przypadkach współczynnik ten może osiągnąć około 1000 (złoża na płaskowyżu Qinghai-Tybet). Średni stosunek Mg/Li w solankach wynosi 8, natomiast stężenie litu waha się od 10 do 1000 mg/L. Dlatego konieczne jest opracowanie wysokowydajnej i taniej metody oczyszczania solanek o wysokiej zawartości Mg/Li o wysoce selektywnych właściwościach.

W celu rozwiązania tych problemów zaproponowano zastosowanie hybrydowej technologii pojemnościowej dejonizacji, łączącej procesy adsorpcji i desorpcji. Metoda hybrydowej dejonizacji pojemnościowej (HCDI) uznawana jest za proces przeznaczony do selektywnego wychwytu jonów. Podstawowy stos HCDI składa się z dwóch równoległych elektrod oddzielonych polimerowym separatorem, umożliwiającym ciągły przepływ roztworów nadawy i permeatu. Wśród elektrod można wyróżnić katodę i anodę. Katoda zbudowana jest z selektywnego sorbentu na bazie materiałów typu spinelu, natomiast anoda zbudowana jest z elektrody kompozytowej, łączącej membranę anionowymienną i elektrodę wykonaną z węgla aktywnego. Badania dostarczają informację na temat selektywnej sorpcji litu z solanek geotermalnych. Dzięki zastosowanym trybom zmiany potencjału, lit mógł zostać odzyskany z roztworu wieloskładnikowego z wydajnością ponad 70% przy redukcji stosunku Na:K:Li z 227:1:1,1 do 2,9:0:1 w jednym cyklu przetwarzania. Stąd pomysł dalszych badań nad rozdziałem Li i Mg z roztworów wodnych jest uzasadniony. Do zbadania różnic we właściwościach transportu i separacji  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  zastosowano technologię HCDI. Pierwotne ogniwo HCDI składało się z materiału spinelowego zawierającego lit, mangan i tytan. Jednocześnie – celem zbadania warunków początkowych separacji jonów litu i magnezu z roztworów jedno-, dwu- i wieloskładnikowych wybrano anodę kompozytową zbudowaną z elektrody z węgla aktywnego, pokrytą membranę anionowymienną PCW-EDA (PCW - poli(chlorek winylu) modyfikowany EDA - etylenodiaminą). Wstępne badania przeprowadzono z roztworami jednoskładnikowymi kationów litu i magnezu, mając na celu dobór najlepszej wartości napięcia w trybie elektrycznym stałonapięciowym podczas adsorpcji.

Przeprowadzone badania z wykorzystywaniem roztworów jednoskładnikowych wykazały, że na sorpcję (zmodyfikowany wykres Ragone'a) oraz transport masy jonów  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  największy wpływ ma różnica potencjałów ( $U$ ). Opierając się na teorii transportu masy Nernsta-Plancka-Poissona w polu elektrycznym, można wyróżnić trzy podstawowe składowe akumulacji jonów. Składowa związana jest z gradientem stężeń, gdzie główną rolę odgrywa pierwsze i drugie prawo Fick'a, składowa potencjału elektrostatycznego odpowiedzialna za migrację oraz składowa konwekcyjna, która jest związana z prędkością poruszających się indywidualów

chemicznych. Teoria akumulacji masy z polem zewnętrznym i bez niego może działać tylko w przypadku procesów membranowych. Zarówno w przypadku kationów i anionów mechanizm akumulacji masy zależy od materiału elektrody. W przypadku zastosowania spinelu litu-mangan-tytan (ang. lithium-manganese-titanium oxide - LMTO) sorpcja jonów litu była przeprowadzona dodatkowo zgodnie z reakcją wymiany jonowej  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  oraz akumulacji jonów w podwójnej warstwie elektrycznej (electric double layers – EDLs). Zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego zwiększyło sorpcję  $\text{Li}^+$  o 10% w stosunku do układu pozbawionego dodatkowej siły zewnętrznej. Zjawiska te mogą pomóc wyjaśnić fakt sorpcji  $\text{Mg}^{2+}$  na poziomie  $\sim 8 \text{ mg/g}$  ( $U=2\text{V}$ ) w stosunku do  $\sim 2 \text{ mg/g}$  dla  $U=0\text{V}$ . Dodatkowo dla tych samych warunków pola elektrycznego, akumulacja  $\text{Li}^+$  wyniosła  $\sim 11 \text{ mg/g}$  oraz  $2,5 \text{ mg/g}$  dla odpowiednio  $U=2\text{V}$  oraz  $U=0\text{V}$ .

Ocena właściwości dedykowanych do usuwania kationów litu z roztworów wodnych wymaga porównania współczynników selektywności poprzez zastosowanie roztworów dwuskładnikowych. W tym celu sporządzono roztwory zawierające stężenie molowe kationów  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  w różnym stosunku od 10:1 do 0,1:1. Wykazano, że współczynnik separacji  $\text{Li/Mg}$  jest związany ze współczynnikiem aktywności zastosowanego roztworu początkowego, ocenianego pod kątem separacji litu i magnezu. Pomimo wysokiej zawartości  $\text{Li}^+$  w roztworze 10:1 ( $\text{Li:Mg}$ ),  $\beta_{\text{Li/Mg}}$  osiągnął  $\sim 5$ . Fakt ten jest spowodowany maksymalną pojemnością sorpcyjną zastosowanego materiału LMTO (z 0,1 M  $\text{LiCl}$  przez 24 h bez zewnętrznego pola elektrycznego,  $\text{SAC}_{\text{max}}$  wyniósł  $28,6 \text{ mg/g}$ , gdzie dostępny teoretyczny  $\text{SAC}_{\text{teor}}$  wynosił  $71 \text{ mg/g}$ ). Jednak najbardziej obiecującą informacją jest pomijalnie mała sorpcja  $\text{Mg}^{2+}$  we wszystkich seriach, potwierdzona przez zmodyfikowane wykresy Ragone'a i współczynniki ENAS. Ponadto najwyższe  $\beta_{\text{Li/Mg}}$  dla stosunku molowego, w którym kationy litu są w mniejszości, sugeruje, że układy są wysoce selektywne w naśladowaniu rzeczywistych warunków.

Elektrosorpcja z zastosowaniem materiału LMTO dla jonów sodu, potasu, wapnia, magnezu, strontu, boru, chlorków i węglowodorów była na tym samym poziomie, osiągając około 10%. Jedynie dla jonów litu i bromków, LMTO uzyskał odpowiednio 30% i 50% wydajności. Inną sytuację zaobserwowano w przypadku CWZ-22. Dla standardowego CDI, wapń i stront osiągnęły 20% sorpcji, a dla reszty współczynnik sorpcji wyniósł 10%. Różnice widoczne są również w etapach desorpcji. W drugim stopniu desorpcji osiągnięto około 75% wydzielenie zaadsorbowanych jonów litu w układzie z LMTO, podczas gdy dla CWZ-22 wartość ta osiągnęła jedynie 15%. Dodatkowo w układzie HCDI z materiałem LMTO współczynnik  $\beta_{\text{Li/Ion}}$  dla kationów jednowartościowych osiągnął wartość powyżej 3,5. W przypadku CDI zastosowanego z węglem aktywnym,  $\beta_{\text{Li/Ion}}$  osiąga poziom poniżej 1 dla badanych pierwiastków. Biorąc pod uwagę  $\beta_{\text{Li/Mg}}$ , systemy LMTO osiągnęły wartość 2,5, podczas gdy węgiel aktywny osiągnął 1,1.



## 1. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Materiał LMTO w HC DI zapewnia selektywną elektrosorpcję jonów litu, osiągając efektywną wydajność pod względem pojemności sorpcyjnej, czasu oraz czynników energetycznych w porównaniu z elektrosorpcją jonów magnezu, przeprowadzoną w tych samych warunkach.
- Współczynnik separacji  $\beta_{Li/Mg}$  wzrasta wraz ze wzrostem wartości napięcia w trybie stałego napięcia podczas oceny roztworu binarnego (Li:Mg w tym samym stosunku molowym).
- Współczynnik separacji  $\beta_{Li/Mg}$  zwiększa się wraz ze spadkiem stosunku molowego Li/Mg, osiągając najwyższą wartość 23 przy stosunku molowym Li:Mg = 0,25:1.
- Współczynnik separacji  $\beta_{Li/Mg}$  silnie zależy od współczynnika aktywności roztworu początkowego. Wraz ze wzrostem wartości współczynnika aktywności jonów solanki, współczynnik separacji  $\beta_{Li/Mg}$  wzrasta, nawet gdy stężenie jonów litu maleje.

**H2. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, Preparation of electrodes for hybrid capacitive deionization and its influence on the adsorption behaviour, Separation Science and Technology 55:12 (2020) 2238-2249

10.1080/01496395.2019.1609032

IF = 2,5; punkty MNiSW: 40; cytowania: 12

W powyższym artykule podjęto rozważania dotyczące konstrukcji elektrod do procesu HC DI do selektywnego wychwytu jonów litu. Oceniono wpływ stosunku poli(chlorku winylu) w składzie elektrod na ich energetykę powierzchniową, wydajność pojemnościowej dejonizacji, a także kinetykę i izotermę adsorpcji. Elektrody zostały przetestowane za pomocą hybrydowej dejonizacji pojemnościowej. Do badania energii powierzchniowej zastosowano pomiary goniometryczne. Możliwe było obliczenie swobodnej energii powierzchniowej wraz z jej składowymi. Do badania kinetyki adsorpcji wybrano modele pseudo pierwszego rzędu, pseudo drugiego rzędu, dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej Webera-Morrisa i Elovicha. Natomiast do wykrywania izoterm adsorpcji zastosowano modele Temkina i Harkinsa-Jury.

W celu określenia wpływu konstrukcji elektrod na właściwości sorpcyjne skonstruowano cztery wersje elektrod, które zawierały materiał sorpcyjny w postaci węgla aktywnego lub LMTO z dodatkiem PCW w ilości odpowiednio 10% wag. lub 15% wag. Na drodze badań kątów zwilżania oraz wyznaczenia energii powierzchniowej wraz z jej komponentami, wykazano, że elektrody z większą zawartością PCW charakteryzowały się większym kątem zwilżania, a w konsekwencji permeacja wody do objętości elektrody była hamowana. Różnica w wartościach kątów zwilżania dla

wody pomiędzy zastosowanymi materiałami sorbującymi wynosiła ok. 30° (29° dla LMTO oraz 67° dla AC w przypadku 10% wag. zawartości PCW). Osiągnięte różnice w analizie energii powierzchniowej przełożyły się na wartość elektrosorpcji. Wyniki wykazały, że elektrody z 10% wag. PCW miały wyższy SAC z wydajnością o 20%, 25% i 28% wyższą odpowiednio dla LiCl, NaCl i KCl w porównaniu z elektrodami z 15% wag. PCW. Wyniki sugerują, że system jest szczególnie skuteczny w przypadku adsorpcji chlorku litu, przy zastosowaniu materiału LMTO. Zawartość PCW miała również wpływ na parametry energetyczne. Określono wydajność energetyczną podczas procesu adsorpcji HCDI. Dla serii elektrod z 10% wag. PCW wydajność prądowa osiągnęła 0,95, 0,88 i 0,53 dla adsorpcji odpowiednio LiCl, NaCl i KCl. Natomiast dla elektrod z 15% wag. PCW wydajność prądową obliczono na poziomie 0,76, 0,53 i 0,23 odpowiednio dla LiCl, NaCl i KCl. Można stwierdzić, że wyższy stosunek spoiwa polimerowego, wpływający na wydajność ładowania, zmniejsza ich wartość o 20%, 40% i 57% odpowiednio dla LiCl, NaCl i KCl. Kinetyka adsorpcji i izotermy adsorpcji posiada fundamentalne znaczenie w opisie interakcji pomiędzy substancją adsorbowaną a adsorbentem. Do wyrażenia mechanizmu sorpcji substancji rozpuszczonej wykorzystano kilka modeli. Na podstawie otrzymanych wyników, stwierdzono, że model pierwszego rzędu (PFO) odpowiada danym eksperymentalnym ze współczynnikiem korelacji ( $R^2$ ) większym niż 0,948 dla wszystkich systemów elektrod oraz wszystkich soli. Wskazano, że ilość zaadsorbowanej soli wzrasta wraz z czasem kontaktu, a następnie osiąga nasycenie. Model drugiego rzędu wykazuje korelacje na poziomie ( $R^2 > 0,972$ ), szczególnie dla sorpcji chlorku litu. Różnice w stosunku spoiwa polimerowego do materiału sorpcyjnego znacząco wpływają na korelacje modelu PSO, podkreślając wpływ składu elektrod na kinetykę adsorpcji jonów litu.

W przypadku określania izoterm adsorpcji z zastosowaniem wybranych elektrod zastosowano modele Temkina i Harkinsa-Jury. Model Temkina wykazuje wysoką korelację do wszystkich badanych serii elektrod w solach chlorkowych, sugerując jednolite ciepło adsorpcji we wszystkich wymienionych przypadkach adsorpcji. Model Harkinsa-Jury (HJ) wskazuje na wielowarstwową adsorpcję i heterogeniczny rozkład porów, wykazując wysoką wartość  $R^2$  dla adsorpcji LiCl ( $R^2=1$ ), lecz znacznie niższe wartości  $R^2$  dla NaCl ( $R^2=0,3$ ) oraz KCl ( $R^2=0,5$ ). Wyniki modelu Harkinsa-Jury wyjaśniają gromadzenie się soli na powierzchni elektrody, potencjalnie tworząc ugrupowania na cząsteczkach LMTO, co częściowo wyjaśnia wysoką zdolność adsorpcyjną LiCl w procesie HCDI.

## 2. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Dodatek spoiwa polimerowego do składu elektrody miał bezpośredni wpływ na zwilżalność powierzchni elektrod, a także na zdolność adsorpcji soli i współczynniki energetyczne HC DI.
- Na podstawie kinetyki adsorpcji można stwierdzić, że sorpcja chlorku litu przebiega zgodnie z modelem PSO, podczas gdy sorpcja chlorku sodu i potasu zgodnie z modelem PFO.
- Wszystkie badane modele izoterm adsorpcji - z wyjątkiem modelu HJ - wykazują najwyższą korelację dla adsorpcji chlorku litu.
- Dodatek 15% wag. spoiwa polimerowego do składu elektrod bezpośrednio zmniejsza ich właściwości adsorpcyjne, a także negatywnie wpływa na optymalne zachowanie adsorpcyjne i profile izoterm adsorpcji.

**H3. A.Siekierka**✉, Lithium iron manganese oxide as an adsorbent for capturing lithium ions in hybrid capacitive deionization with different electrical modes, Separation and Purification Technology 236 (2020) 116234

10.1016/j.seppur.2019.116234

IF = 7,3; punkty MNiSW: 140; cytowania: 27

Kolejnym zagadnieniem dotyczącym selektywnego wychwytu kationów metali, w tym przypadku kationów litu, jest synteza nowego sorbentu działającego w polu elektrycznym. Głównym celem badań było sprawdzenie przydatności sorbentu litowo-żelazowo-manganowego (ang. lithium-iron-manganese – LFM) do selektywnego wychwytu kationów litu w procesie HC DI z roztworów jednoskładnikowych, jak i wieloskładnikowych. W ramach badań przygotowano serię sorbentów na drodze wysokotemperaturowego spiekania (650°C, t=2 godz.) z różnymi stosunkami molowymi  $n_{Li/Mn}$  oraz  $n_{Li/Fe}$ , wynoszących odpowiednio 1, 1,5, 2, 2,5, oraz 3, co przełożyło się na otrzymanie następujących materiałów: 1LFM, 1,5LFM, 2LFM, 2,5LFM oraz 3LFM. Kolejno z otrzymanych materiałów przygotowano elektrody, opierając się na wynikach otrzymanych w ramach publikacji **H2**. Kolejno przeprowadzono analizę materiałową otrzymanych sorbentów oraz proces elektrosorpcji na drodze HC DI.

Analiza materiałowa otrzymanych materiałów zawierała: analizę powierzchniową wraz z mapowaniem pierwiastkowym (SEM-EDX), analizę krystalograficzną (XRD), pomiar porowatości oraz rozmiar porów, analizę energetyczną wraz z wyznaczeniem energii powierzchniowej i jej komponentów.

Obrazy SEM i rozkłady wielkości cząstek wskazują, że powierzchnia badanego materiału z rodziny litowo-żelazowo-manganowej (LFM) jest stosunkowo jednorodna i składa się głównie z zagregowanych, zsyntetyzowanych cząstek. Rozmiar cząstek wzrasta wraz ze stosunkiem molowym Li/Fe, od 0,1  $\mu\text{m}$  dla 1LFM do 0,2  $\mu\text{m}$  dla 3LFM.

Pomimo tego wzrostu, średni rozmiar cząstek dla wszystkich materiałów utrzymuje się na poziomie 0,1  $\mu\text{m}$ . Do analizy pierwiastkowej zsyntetyzowanych materiałów LFM wykorzystano spektroskopię dyspersji energii (EDS). Mapowanie EDS potwierdza, że mangan, żelazo i tlen są jednorodnie rozmieszczone na powierzchni materiałów LFM. Piki EDS odpowiadające tym pierwiastkom z powodzeniem potwierdzają syntezę pożądanego produktu. Początkowy stosunek molowy Li/Fe nie wpływa na rozkład pierwiastków (Mn, Fe, O) na powierzchniach LFM. Jednakże wraz ze wzrostem stosunku molowego Li/Fe, zawartość wagowa manganu maleje, podczas gdy zawartość żelaza wzrasta. Ta zmiana składu pierwiastkowego przy różnych stosunkach Li/Fe jest wyszczególniona w **Tabeli 3**.

**Tabela 3.** Całkowita zawartość wagowa pierwiastków Mn, Fe i O z analizy EDX. Na podstawie publikacji [H3](#)

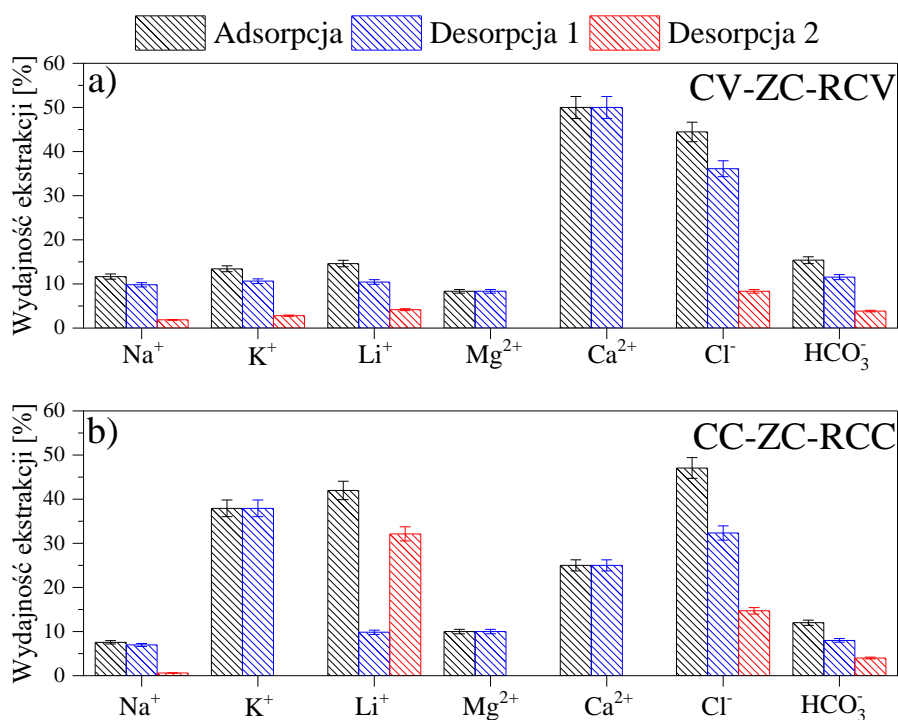
	Mn [wag.%]	Fe [wag.%]	O [wag.%]	Total [wag.%]
1LFM	42,8	23,0	34,2	100
1,5LFM	34,9	25,1	40,0	100
2LFM	28,6	33,6	37,8	100
2,5LFM	34,4	25,4	40,2	100
3LFM	15,5	45,2	39,3	100

Analiza XRD potwierdziła, że wszystkie próbki Li-Mn-Fe-O, niezależnie od stosunku molowego Li/Fe, wykazują sześcienną strukturę spinelową.

W badaniach materiałowych oceniono energię powierzchniową i jej składniki (kwasowe i zasadowe) poprzez analizę interakcji z cieczami zwilżającymi. Najwyższą polaryzację powierzchni stwierdzono w 1,5 LFM, a rosnący stosunek molowy Li/Fe poprawiał polaryzację powierzchni. Składowa zasadowa energii powierzchniowej wzrastała wraz ze stosunkiem Li/Fe, na co wpływ miała obecność tlenków MnO i LiO na powierzchni materiału.

Wydajność elektrosorpcji różnych adsorbentów LFM oceniano w trybach stałego napięcia (ang. constant voltage - CV) i stałego prądu (ang. constant current - CC). Najlepsze właściwości adsorpcyjne dla HCDI, przy użyciu CV przy 1V, wykazywał adsorbent 1,5 LFM. W trybie CV wartości SAC wahały się od ~14 mg/g dla 3 LFM do 26 mg/g dla 1,5 LFM. W trybie CC, 1,5 LFM osiągnął najwyższą wartość SAC wynoszącą 32 mg/g, co stanowi wzrost o 23% w porównaniu do trybu CV, wykazując tym samym doskonałą zdolność i szybkość adsorpcji. Klasyczny wykres Ragone'a wykazał, że tryb CC jest znacznie bardziej energooszczędny niż tryb CV. W trybie CC gęstość energii i gęstość mocy były dziesięciokrotnie niższe niż w trybie CV. Wydajność ta - w połączeniu z najwyższym SAC obserwowanym dla 1,5 LFM - sugeruje, że najbardziej efektywne warunki adsorpcji LiCl są osiągnięte przy użyciu adsorbentu 1,5 LFM w trybie elektrycznym CC. Dlatego dalsze badania skupią się na opisanu ich optymalnej kombinacji.

Badanie rozszerzyło ocenę HCDI do ekstrakcji litu przy użyciu trybu stałego prądu (CC), obok trybu stałego napięcia (CV). Sekwencja CC-ZC-RCC wykazała wyższą wydajność energetyczną i wydajność ładowania w porównaniu z konfiguracją CV-ZC-RCV, osiągając znaczne zmniejszenie stężenia sodu i potasu w stosunku do litu. Innowacyjny system HCDI wykazał 73% wskaźnik odzysku litu z wody geotermalnej przy użyciu sekwencji CV-ZVC-RCV (**Rysunek 2**). W przypadku wieloskładnikowych roztworów wodnych selektywność systemu względem jonów litu była szczególnie wysoka, o czym świadczy zmiana stosunku Na:K z 227:1,1:1 początkowo do 2,9:0:1 po jednym cyklu procesu CC-ZC-RCC, co podkreśla jego skuteczność w usuwaniu konkurujących jonów. Selektywną ekstrakcją jonów litu przypisuje się interfazom elektrolitu stałego (SEI) powstającym podczas desorpcji, ułatwiającym transport jonów litu i ich akumulację w materiałach elektrodowych. Dodatkowo reakcje redoks z udziałem Mn (III)/Mn (IV) i Fe (II)/Fe (III) w tlenkach litowo-manganowych zwiększają sorpcję litu, wspieraną przez odpowiednią strukturę sześcienną materiału i zdolność wymiany między  $\text{Li}^+$  i  $\text{H}^+$ .



**Rysunek 2.** Szybkość ekstrakcji dla poszczególnych pierwiastków dla adsorpcji, desorpcji 1 i desorpcji 2 w różnych trybach elektrycznych: konfiguracja stałego napięcia (a) i konfiguracja stałego prądu (b). Zastosowany adsorbent: 1,5 LFM, CV = 2 V, RCV = -2 V,  $t_{\text{ads}} = 3$  min,  $t_{\text{des},1} = 1$  min,  $t_{\text{des},2} = 5$  min.  $\text{CC}_{\text{ads}} = 0,05 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{CC}_{\text{des},2} = 0,05 \text{ mA/cm}^2$ . Na podstawie publikacji [H3](#).

### 3. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Badania koncentrowały się na kompleksach litowo-manganowo-żelazowych jako selektywnych adsorbentach do ekstrakcji litu. Dzięki analizom XRD, SEM i EDS stwierdzono, że adsorbenty o stosunku molowym Li/Mn i Li/Fe na poziomie 1,5 wykazywały optymalne właściwości, takie jak porowatość, powierzchnia właściwa i rozmiar klastra krystalicznego wraz z korzystną polaryzacją powierzchni. Czynniki te wspólnie przyczyniły się do zwiększenia wydajności wychwytywania litu.
- Badania wykazały, że właściwości materiału kluczowe dla wychwytywania litu - porowatość, pole powierzchni i wielkość kryształów - nie wykazały liniowej korelacji z różnymi stosunkami molowymi Li/Mn i Li/Fe w adsorbentach. Podkreśla to złożoną interakcję składu chemicznego i właściwości fizycznych w określaniu wydajności adsorpcji.
- Wykorzystując nowatorską konfigurację HC DI - obejmującą tryby stałego prądu (CC), zerowego ładowania (ZC) i prądu wstecznego (RCC) - w badaniu osiągnięto niezwykłą wydajność ekstrakcji litu wynoszącą ponad 76% z roztworów wieloskładnikowych. Proces ten znacznie zmniejszył stosunek Na:K z 227:1,1:1 do 2,9:0:1 po jednym cyklu, demonstrując solidność systemu w selektywnym usuwaniu jonów litu przy jednoczesnej minimalizacji innych jonów jednowartościowych.

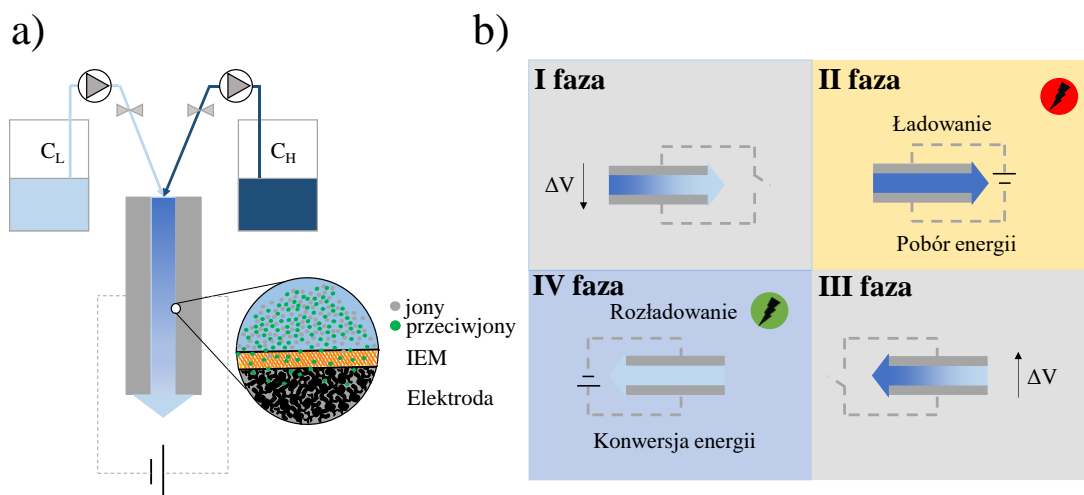
#### D.2.2. Pojemnościowe mieszanie jako alternatywa do konwersji energii z wód zasolonych

**H5.** Katarzyna Smolińska-Kempisty<sup>✉</sup>, **A.Siekierka**, M. Bryjak, Interpolymer ion exchange membranes for CapMix process, Desalination 482 (2020) 114384

10.1016/j.desal.2020.114384

IF = 9,5; punkty MNiSW: 200; cytowania: 12

Badania koncentrowały się na zwiększeniu wytwarzania energii podczas mieszania roztworów o różnym zasoleniu przy użyciu interpolimerowych membran jonowymiennych w procesie pojemnościowego mieszania (ang. Capacitive Mixing-CapMix). Membrany zostały przygotowane w procesie wytłaczania interpolimeru polietylen/styren-co-diwinylbenzen (DVB), a następnie chemicznie modyfikowane poprzez chlorosulfonowanie, hydrolizę lub aminolizę. Procedura CapMix została przedstawiona na **Rysunku 3**.



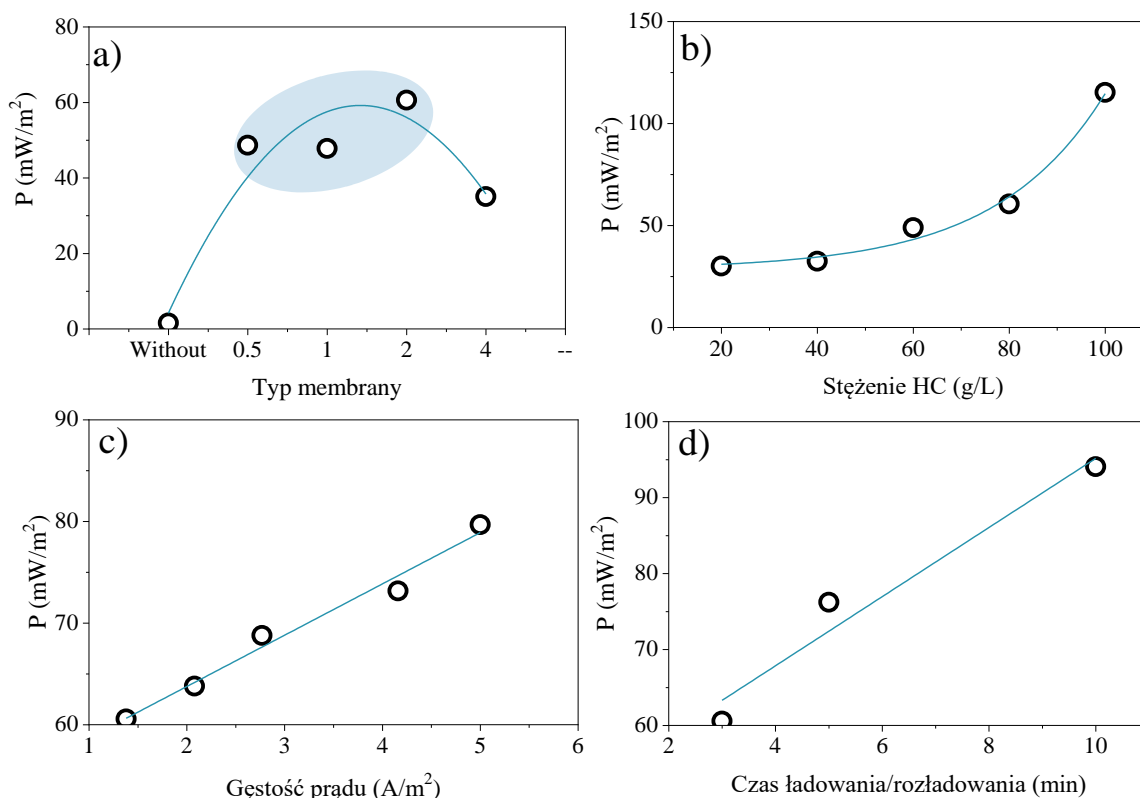
**Rysunek 3.** Schemat procesu CapMix (a) oraz fazy procesu CapMix (b). Na podstawie publikacji H5.

Do konwersji energii za pomocą procesu CapMix zastosowano dwa roztwory o różnym zasoleniu. Komórka CapMix złożona była z elektrod węglowych oraz naniesionych na ich powierzchnię otrzymanych membran jonowymiennych. Proces CapMix składał się z czterech etapów (Rysunek 3): 1) Wypełnienie komórki CapMix roztworem o wysokiej zawartości soli; układ otwarty; 2) Ogniwo CapMix było ładowane za pomocą zewnętrznego źródła prądu; 3) Roztwór o wysokiej zawartości soli został zastąpiony roztworem o niższym zasoleniu; układ otwarty; 4) Rozładowanie ogniwa oraz odbiór energii.

Konwersja energii w procesie CapMix została oceniona na podstawie kilku parametrów: czasu ładowania i rozładowania, czasu wymiany roztworów, gęstości prądu oraz stosunku stężeń roztworów wysoko- i niskozasolonych. Obecność membran jonowymiennych zintensyfikowała konwersję energii w porównaniu do systemów wyposażonych tylko w elektrody węglowe. Krytycznym parametrem dla konwersji energii był wzrost napięcia ( $\Delta V$ ) podczas fazy III cyklu CapMix. Zwiększenie wzrostu napięcia korelowało z wyższą konwersją energii.

Podczas badań przetestowano membrany o różnej zawartości procentowej diwinylobenzenu i zaobserwowano, że najbardziej efektywne membrany do produkcji energii zawierały 2% wagowych DVB. Na wzrost napięcia i konwersję energii miała wpływ pojemność jonowymienna (ang. Ion-exchange capacity-IEC) membran, przy czym wyższa IEC prowadziła do większej produkcji energii. Grubość membrany była odwrotnie związana ze wzrostem napięcia ze względu na zwiększony opór w transferze jonów. Grubsze membrany skutkowały niższym wzrostem napięcia i zmniejszoną konwersją energii.

Stężenia roztworów o wysokiej i niskiej zawartości soli były krytyczne dla maksymalizacji produkcji energii. Odpowiednia kombinacja tych stężeń zwiększyła swobodną energię Gibbsa, prowadząc do zwiększonego wzrostu napięcia i produkcji energii, jak pokazano na **Rysunku 4**.



**Rysunek 4.** Konwersja energii zależy od rodzaju zastosowanych membran (a) (CL = 4 g/L, CH = 80 g/L,  $t_{ch} = t_{disch} = 3$  min,  $t_{tot} = 8$  min,  $j = 1,38$  A/m<sup>2</sup>), różne stężenia roztworu soli (b) (IEM: 2% wag. DVB, CL = 4 g/L,  $t_{ch} = t_{disch} = 3$  min,  $t_{tot} = 8$  min,  $j = 1,38$  A/m<sup>2</sup>), gęstości prądu (c) (IEM: 2% wag. DVB, CL = 4 g/L, CH = 80 g/L,  $t_{ch} = t_{disch} = 3$  min,  $t_{tot} = 8$  min) oraz czasu ładowania i rozładowania (d) (IEM: 2% wag. DVB, CL = 4 g/L, CH = 80 g/L,  $j = 1,38$  A/m<sup>2</sup>). Na podstawie publikacji [H5](#).

Gęstość prądu z zewnętrznego źródła zasilania bezpośrednio wpływała na produkcję energii z liniową zależnością obserwowaną do pewnego punktu. Kluczowe znaczenie miały czasy ładowania i rozładowywania, długotrwałe ładowanie zwiększało ładunek w podwójnych warstwach elektrycznych (EDL), podnosząc potencjał i pojemność, a tym samym zwiększając poziom konwersji energii. Jednak zbyt długie czasy ładowania prowadziły do wyższego zużycia energii niż odzysku. W badaniu zidentyfikowano najlepiej działające membrany kationo- i anionowymienne, które zostały przygotowane z interpolimeru PE//St-co-DVB zawierającego 2% wagowych DVB. Systemy składające się z tych membran wytwarzały najwyższą energię, szczególnie w przypadku zastosowania kombinacji CEM i AEM z 2% wagowymi DVB.



#### 4. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Zastosowanie membran jonowymiennym skutkowało wzrostem konwersji energii ponad 60-krotnie wyższym w porównaniu do konfiguracji bez membran.
- Kluczowymi parametrami, które intensyfikują konwersję energii na drodze pojemnościowego mieszania są parametry membrany (pojemność jonowymienna, grubość membrany i pobór wody) oraz czas kontaktu dwóch cieczy, czas ładowania i rozładowania oraz zastosowana gęstość prądu w procesie ładowania.

**H4. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, K.Smolińska-Kempisty, M. Bryjak, Charge-doped electrodes for power production using the salinity gradient in CapMix, Desalination 495 (2020) 114670

10.1016/j.desal.2020.114670

IF = 9,5; punkty MNiSW: 200; cytowania: 14

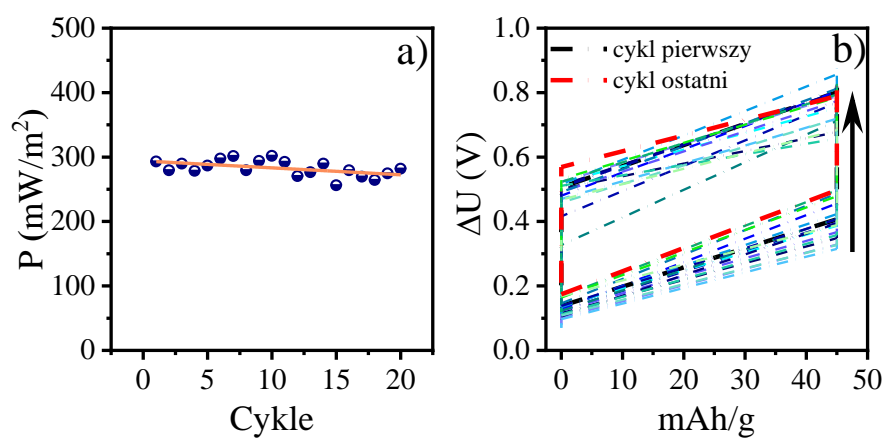
Powyższy artykuł dotyczy sprawdzenia efektywności konwersji energii pochodzącej z kontaktu dwóch cieczy o różnych zasoleniach. W tym przypadku wykorzystano zdolność do konwersji energii pochodzącej z efektu mieszania się dwóch cieczy oraz wytworzenia różnicy potencjału na drodze energii mieszania Gibbsa. W badaniach skoncentrowano się na konstrukcji elektrod przy użyciu polielektrolitów oraz cząsteczek dwufunkcyjnych (tj. etylenodiamina). Do syntezy tzw. „miękkich elektrod” o dodatnim ładunku zastosowano etylenodiaminę (EDA), polietylenoiminę (PEI) o ciężarze cząsteczkowym 25 tys. oraz 750 tys. Z kolei do konstrukcji ujemnie naładowanych miękkich elektrod użyto poli(kwas akrylowy) (PAA), poli(kwas metakrylowy) (PMA), ich mieszaninę oraz sól sodową poli(kwasu 4-styrenosulfonowego). Otrzymane materiały sprawdzano w procesie pojemnościowego mieszania (ang. Capacitive Mixing – CapMix) pod kątem przydatności do konwersji energii. Analizowany materiał porównywano do materiału pozbawionego warstw sfunkcjonalizowanych. Wśród anionowymiennych elektrod, te modyfikowane EDA wytworzyły największą moc, osiągając prawie 250 mW/m<sup>2</sup>. Miękkie elektrody, w tym EDA i PEI750, wykazały znacznie wyższą produkcję mocy w porównaniu do elektrod niepowlekaných, przy czym EDA osiągnęła napięcie obwodu otwartego (ang. Open circuit voltage - OCV) - 1,0 V. Połączenie PAA i PMA (PAA\_PMA) spowodowało najwyższą produkcję energii i wydajność wśród elektrod domieszkowanych grupami kationowymiennymi.

Wartości OCV dla tych elektrod wynosiły 0,52 V (PAA), 0,71 V (PMA), 0,86 V (PAA\_PMA) i 0,85 V (PSS). Modyfikacja elektrod polielektrolitami przesunęła okno potencjału procesu CapMix, zwiększając zakres napięcia operacyjnego i wzrost potencjału fazy III tj. fazy odzysku energii. Elektrody zmodyfikowane dodatkowo (np. EDA) przesunęły okno potencjału w górę, podczas gdy elektrody zmodyfikowane ujemnie (np. PSS) przesunęły je w dół. Wykazano znaczenie grup funkcjonalnych w zmniejszaniu oporu i zwiększaniu przewodności, co prowadzi do wyższych różnic potencjałów i lepszej

produkcji energii w systemie CapMix. Kolejnym etapem badań w ramach procesu CapMix było zestawienie otrzymanych elektrod i sprawdzenie ich efektywności w tandemie. Stwierdzono, że konwersja energii w systemie CapMix ma liniową zależność od stężenia roztworu wysokozasolonego (ang. High-concentrated solution – HC). Gdy stężenie HC wzrosło z 20 g/dm<sup>3</sup> do 100 g/dm<sup>3</sup>, energia swobodna Gibbsa zmieniła się znacząco, prowadząc do wyższej produkcji mocy. Najwyższa zaobserwowana moc wynosiła 314 mW/m<sup>2</sup> przy stężeniu HC równym 100 g/dm<sup>3</sup>. W badaniach oceniano wpływ gęstości prądu podczas etapu ładowania, stwierdzając nieliniową korelację z produkcją mocy. Przy niższej gęstości prądu (1,38 A/m<sup>2</sup>) zaobserwowano produkcję mocy na poziomie 212 mW/m<sup>2</sup> przy sprawności 55,9%. Przy wyższej gęstości prądu (5,01 A/m<sup>2</sup>), produkcja mocy wzrosła do 314 mW/m<sup>2</sup>, ale sprawność spadła do 16,7%. Wydłużenie czasu ładowania do 10 minut spowodowało 24% wzrost produkcji energii w porównaniu do 3 minut ładowania, choć sprawność energetyczna spadła do 12,7%.

Wydajność systemu CapMix została oceniona w 20 cyklach z miękkimi elektrodami EDA i PAA wykazując stabilną i powtarzalną produkcję energii na poziomie 293 mW/m<sup>2</sup> (**Rysunek 5**). Symetryczna regulacja czasu dla faz ładowania i rozładowania (np. 3-3-3-3 minuty) zapewniła większą produkcję energii i lepszą wydajność w porównaniu do asymetrycznych schematów czasowych. Okno potencjału przesunęło się w górę wraz z liczbą cykli, wskazując na stałą wydajność we wszystkich cyklach.

Miękkie elektrody w systemie CapMix wykazały znacznie wyższą produkcję energii, wzrost potencjału i wydajność energetyczną w porównaniu z polimerowymi membranami jonowymiennymi i elektrodami niemodyfikowanymi. Produkcja energii z miękkimi elektrodami była o ponad 70% wyższa niż w przypadku polimerowych membran jonowymiennych i o ponad 1000% wyższa niż w przypadku elektrod niepowlekanych. W badaniu porównano wydajność miękkich elektrod z różnymi innymi modyfikacjami w CapMix i powiązanymi technologiami opartymi. Podczas gdy poprzednie badania wykazywały zdolność produkcji mocy na poziomie 50-65 mW/m<sup>2</sup>, w przeprowadzonym badaniu osiągnięto 293 mW/m<sup>2</sup> przy sprawności energetycznej 61,4%, przy użyciu miękkich elektrod EDA i PAA\_PMA.



**Rysunek 5.** Stabilność (a) i wzrost napięcia (b) dla pary elektrod PAA\_PMA i EDA. CH = 80 g/dm<sup>3</sup>, CL = 4 g/dm<sup>3</sup>,  $t_{\text{charge}} = t_{\text{discharge}} = 3$  min,  $t_{\text{tot}} = 12$  min,  $j = 1,38$  A/m<sup>2</sup>. Na podstawie publikacji [H4](#).

Wyniki sugerują, że dalsza poprawa i optymalizacja procesu CapMix, w szczególności w zakresie przygotowania miękkich elektrod, może prowadzić do jeszcze wyższej produkcji energii i wydajności. Analiza porównawcza z innymi systemami Salinity Gradient Energy (SGE), takimi jak RED i PRO, wskazuje, że chociaż systemy te osiągają wyższą moc wyjściową, optymalizacja procesu CapMix może uczynić go konkurencyjną techniką produkcji energii.

## 5. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Miękkie elektrody mają istotny wpływ na produkcję energii za pomocą systemu CapMix.
- Rodzaj zastosowanego polielektrolitu wpływa na parametry operacyjne procesu CapMix.
- Para miękkich elektrod poprawia konwersję energii w porównaniu do pojedynczej zmodyfikowanej konfiguracji. Systemy te wykazywały wyższą wydajność energetyczną.
- W porównaniu do zastosowanych membran jonowymiennych oraz elektrod niezmodyfikowanych, miękkie elektrody w systemie CapMix oferowały o 70% i 1000% większą produkcję energii.
- System miękkich elektrod wykazał synergiczny efekt trybów CDP i CDLE oraz zwiększył wzrost napięcia i produkcję energii.

### D.2.3. Selektywne membrany kationowymienne w procesie elektrodializy

**H6. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, F. Yalcinkaya, Selective cobalt-exchange membranes for electrodialysis dedicated for cobalt recovery from lithium, cobalt and nickel solutions, Separation and Purification Technology 299 (2022) 121695

10.1016/j.seppur.2022.121695

IF = 8,6; punkty MNiSW: 140; cytowania: 12

W części D.1. wspomniano, iż zużyte baterie litowe stanowią cenne źródło jonów litu jak również innych krytycznych metali, takich jak kobalt, nikiel czy mangan. Z uwagi na duże ryzyko skażenia środowiskowego oraz krytyczność wspomnianych metali, należy podjąć wyzwanie ich selektywnej separacji z możliwie minimalnymi nakładami energetycznymi i surowcowymi. W tym celu otrzymano selektywne membrany kationowymienne w kierunku transportu kationów kobaltu oraz zastosowano je w procesie elektrodializy, służącej do selektywnej separacji.

Pochodne chinoliny, w szczególności hydroksychinolina (ang. hydroxyquinoline – HQ), znane są z silnych właściwości koordynacyjnych wobec jonów metali przejściowych, takich jak kationy kobaltu czy niklu. HQ wykazuje amfoteryczne właściwości, zbliżone do związków fenolowych. W roztworach kwaśnych powstają jony hydroksychinolum,

$H_2O_x^+$ , podczas gdy w roztworach alkalicznych na pierścieniach aromatycznych pojawiają się jony oksynowe  $O_x^-$ , wspomagające tworzenie kompleksów metali poprzez asocjację między atomem lub jonem metalu a ligandem [38]. Hydroksychinoliny dzielą się na dwie główne grupy tj. na te podstawione w pierścieniu karbocyklicznym, które mają właściwości fenolowe oraz na te, które pomimo swojej nazwy mają właściwości amidowe. We wszystkich przypadkach może wystąpić tautomeria między formami O-protonowanymi i N-protonowanymi. Chinoliny są niezwykle stabilne chemicznie w typowych operacjach chemicznych lub fizycznych i często mogą być izolowane jako stabilne związki stałe lub ciekłe [39], co czyni je obiecującą alternatywą dla otrzymywania selektywnych membran kationowymiennych, działających w ekstremalnym pH w kierunku odzyskiwania jonów metali.

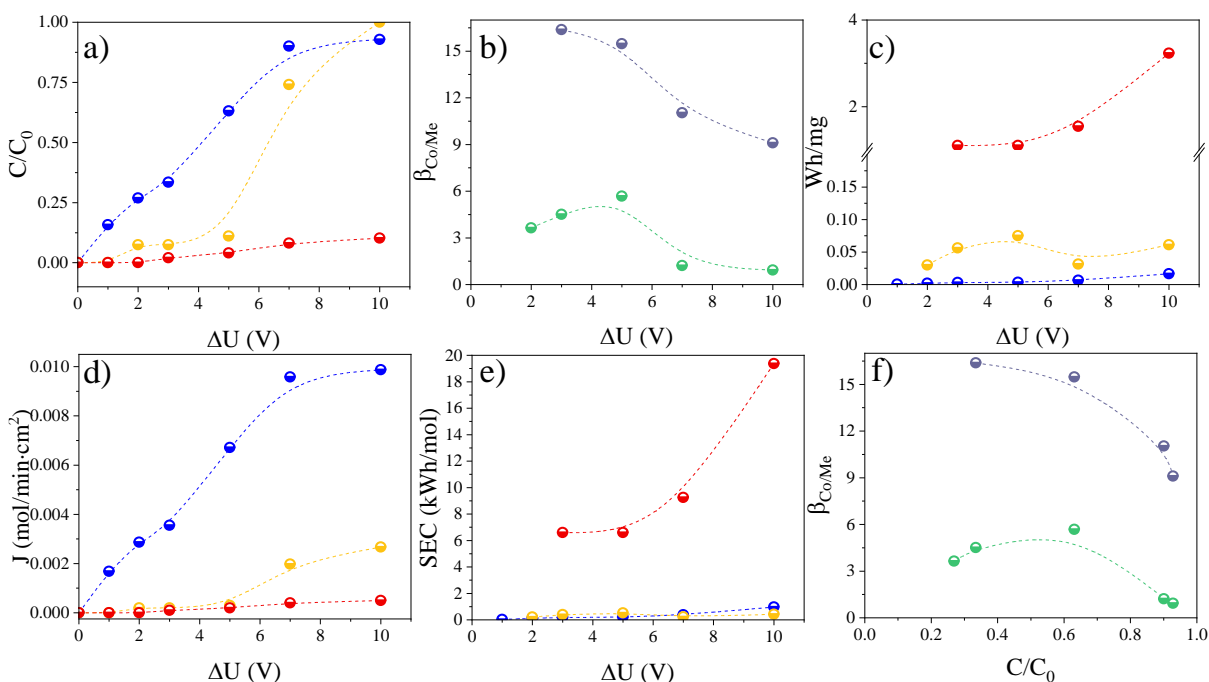
Na drodze chemicznej modyfikacji folii polimerowych otrzymano kilka typów membran selektywnych w kierunku kationów kobaltu. Membrany te różnił proces przygotowania – warunki syntezy i dobrany polimer.

Pierwszym polimerem (wg ukazania się artykułu), wybranym do modyfikacji oraz wprowadzania cząsteczek HQ, był poli(akrylonitryl) (PAN). Analiza widm w podczerwieni potwierdziła dwustopniową modyfikację folii PAN. Początkowo charakterystyczny pik grupy nitrylowej zaobserwowano w niemodyfikowanym PAN. Hydroliza PAN przekształciła grupy nitrylowe w amidowe, a następnie karboksylowe, co potwierdziły widma FTIR. Późniejsze szczepienie cząsteczek 5C8Q w zhydrolizowanym PAN wiązało się z podstawieniem grup hydroksylowych, na co wskazują nowe piki absorpcji IR i brak wiązań C-Cl. Analiza elementarna wykazała znaczące zmiany zawartości węgla, azotu i tlenu w całym procesie modyfikacji, potwierdzając udane wprowadzenie hydroksychinoliny. Stopień modyfikacji (ang. modification degree - MD) wynosił 33,8% dla hydrolizy i 12,8% dla końcowego etapu szczepienia.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) została zastosowana do analizy membran PAN-5C8Q, określając właściwości takie jak opór czy pojemność podwójnej warstwy. Obwody zastępcze zostały wykorzystane do przybliżenia rzeczywistych danych i opisanie zjawisk takich jak dyfuzja, reakcje chelatujące i rozszczepianie wody. Widma Nyquista wykazały charakterystyczne odpowiedzi dla jonów  $Li^+$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$ . Dla wysokich częstotliwości pótkrągły łuk wskazywał na oporność omową z wartościami 443  $\Omega$ , 265  $\Omega$  i 517  $\Omega$  odpowiednio dla  $Li^+$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$ . Warto zauważyć, że impedancja Gerischera była obserwowana tylko podczas transportu  $Co^{2+}$ , wskazując na reakcje chelatacji z wartością rezystancji 116,9  $\Omega$ . Widma o niskiej częstotliwości ilustrowały dyfuzję jonów i transport elektrokonwekcyjny, co było zauważalne jedynie dla transportu jonów  $Co^{2+}$ .

W badaniach oceniono właściwości powierzchniowe i zdolność jonowymienną zmodyfikowanych folii PAN (poliakrylonitryl) za pomocą pomiarów kąta zwilżania wodą, formamidem (FA) i dijdometanem (DIM). Początkowo pierwotny PAN

wykazywał właściwości hydrofobowe z kątem zwilżania  $87^\circ$  i niską swobodną energią powierzchniową (SFE). Po hydrolizie za pomocą NaOH powierzchnia PAN stała się hydrofilowa, wykazując zwiększony SFE i polarność z powodu tworzenia grup karboksylowych i/lub hydroksylowych. Dalsza modyfikacja poprzez włączenie hydroksychinoliny (5C8Q) do zhydrolizowanego PAN spowodowała wzrost SFE, chociaż polarność zmniejszyła się z powodu pierścieni aromatycznych w 5C8Q. Analiza zdolności jonowymiennej (IEC) wykazała, że pierwotny PAN nie wykazywał właściwości jonowymiennych. Właściwości takie natomiast wykazywał zhydrolizowany PAN wyposażony w grupy karboksylowe, umożliwiając osiągnięcie nieznacznych wartości IEC dla różnych kationów ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Inkorporacja 5C8Q znacząco wzmocniła IEC, szczególnie dla jonów  $\text{Co}^{2+}$ , wykazując selektywne właściwości jonowymienne. Współczynnik permselektywności (P) był najwyższy dla  $\text{Co}/\text{Cl}$ , wskazując na silną selektywność dla jonów kobaltu w zmodyfikowanych membranach.



**Rysunek 6.** Frakcjonowanie kobaltu z mieszaniny Co, Li i Ni w procesie ED z zastosowaniem PAN-5C8Q. Względne stężenia (a), permoselektywność Co/Me (b), zużycie energii w Wh/mg (c), strumień (d), zużycie energii w kWh/mol (e) w zależności od napięcia zewnętrznego. Permoselektywność Co/Me względem względnego stężenia  $\text{Co}^{2+}$  w permeacie. Warunki pracy:  $t = 180$  min, objętość każdego krążącego roztworu = 0,2 l,  $C_{\text{Co},0} = 107,7$  mg/l,  $C_{\text{Li},0} = 27$  mg/l,  $C_{\text{Ni},0} = 49$  mg/l, TDC (mg/l) = 183,7 mg/l. Na podstawie publikacji [H6](#).

Membrana PAN-5C8Q została przetestowana pod kątem zdolności do oddzielania litu, kobaltu i niklu za pomocą elektrodializy (**Rysunek 6**). Kationy kobaltu wykazały najwyższy współczynnik odzysku na poziomie 91,9%, kolejno kationy litu na poziomie 48,8% oraz niklu na poziomie 8%. Membrana wykazywała wysoki strumień dla

kationów kobaltu, znacznie większy niż w przypadku litu i niklu. Selektowność dla kobaltu w stosunku do litu i niklu była najwyższa po 3 godzinach procesu, ale zmniejszała się wraz ze spadkiem stężenia kobaltu w nadawie. Zużycie energii było najwyższe w przypadku transportu kationów niklu, w przypadku kationów kobaltu i litu, zapotrzebowanie energetyczne było znacznie mniejsze. Najwyższe zużycie energii (EC) wykazano dla transportu  $\text{Ni}^{2+}$  i było ono związane z ograniczoną wartością strumienia w PAN-5C8Q. EC dla  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Li}^+$  wyniosło odpowiednio 0,0056 Wh/mg i 0,067 Wh/mg. Oceniono wpływ potencjału zewnętrznego na wydajność membrany PAN-5C8Q w elektrodializie. Zwiększenie różnicy potencjałów spowodowało wzrost transportu wszystkich kationów, z wyraźnym punktem krytycznym przy 5V, gdzie strumienie  $\text{Li}^+$  i  $\text{Ni}^{2+}$  znacznie się zwiększyły. Natomiast przy 10V selektowność systemu dla  $\text{Co}^{2+}$  drastycznie zmniejszyła się. Optymalny potencjał dla odzysku kobaltu został zidentyfikowany przy 5V, osiągając współczynnik odzysku 63%, współczynnik selektowności ( $\beta_{\text{Co/Li}}$ ) 5,6 i strumień (J) 6,7 mmol/min·cm<sup>2</sup> w ciągu 3 godzin. Wyższe potencjały prowadziły do utraty selektowności i zwiększonego zużycia energii, czyniąc 5V najbardziej energooszczędnym i selektywnym napięciem do transportu kationów kobaltu.

## 6. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Przedstawiono szczegółową procedurę opracowania i analizy kobaltoselektywnych membran kationowymiennych, pracujących w zewnętrznym polu elektrycznym.
- Dwustopniowa modyfikacja folii PAN przyniosła sukces w opracowaniu kobaltoselektywnych membran kationowymiennych.
- Opracowanie kobaltoselektywnych membran kationowymiennych za pomocą dwystopniowej modyfikacji folii PAN zakończone zostało sukcesem.
- Obecność 8-hydroksychinoliny znacząco zwiększa selektowność badanych membran wobec kationów kobaltu.
- Membrany PAN-5C8Q wykazują doskonałe właściwości elektrodialitycznego oddzielania kobaltu od litu i niklu z 91% usuwaniem Co i współczynnikiem separacji Co/Li i Co/Ni na poziomie odpowiednio 5,6 i 16,1.
- Na separację Co za pomocą ED z wykorzystaniem membrany PAN-5C8Q znaczący wpływ miało początkowe stężenie całkowitych rozpuszczonych kationów, napięcie zewnętrzne i czas działania ED.

**H7. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, D.L. Callahan, W. Kujawski, L.F. Dumée<sup>✉</sup>, Ultra-selective chelating membranes for recycling of cobalt from lithium-ion spent battery effluents by electro dialysis, *Desalination* 556 (2023) 116561

10.1016/j.desal.2023.116561

IF = 9,9; punkty MNiSW: 200; cytowania: 3

---

Kolejnym polimerem użytym do konstrukcji membran był poli(chlorek winylu) (PCW). W ramach prowadzonych badań zaproponowano dwie strategię otrzymywania membran: 1) modyfikacja chemiczna na drodze szczepienia na folię PCW grup hydroksychinolinowych oraz 2) modyfikacja chemiczna w objętości roztworu polimerowego, a następnie kształtowanie membran kobaltoselektywnych. Dla rozróżnienia dwóch typów membran wprowadzono oznaczenia: 1) PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft oraz 2) PCW-EDA-5C8Q-PSS-bulk.

Właściwości zsyntetyzowanych membran zostały ocenione w celu określenia stabilności, ładunku i zdolności pobierania jonów. Wydajność materiałów do selektywnego transferu jonów została następnie oceniona i przetestowana w ED.

Modyfikacja PCW przebiegała trzystopniowo. W pierwszym etapie za pośrednictwem mechanizmu substytucji Micheala wprowadzono w łańcuch polimerowy grupy aminowe poprzez kontakt folii z etylenodiaminą. Kolejno przeprowadzono reakcję z 5C8Q, gdzie atom chloru pochodzących z 5C8Q reagował z grupą aminową zmodyfikowanego PCW-EDA. Ostatnim krokiem było wprowadzenie polielektrolitu kationowymiennego w celu polepszenia właściwości separacyjnych.

Analiza zawartości chlorków wskazała stopień modyfikacji PCW. Dla pierwszego etapu modyfikacji czy reakcji z etylenodiaminą-stopień modyfikacji wyniósł 15,5% dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft i 13,8% dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-bulk, co wskazuje na udane zastąpienie atomów chloru przez EDA. Zdolności wymiany anionów zostały zmierzone na poziomie 3,1 mmol/g dla szczepionego PCW-EDA-graft i 2,6 mmol/g dla membran PCW-EDA-bulk. Druga faza reakcji za pomocą 5C8Q zwiększyła stopień modyfikacji PCW-EDA do 18,6% dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft i 14,7% dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-bulk, wskazując na zwiększoną zawartość azotu do chelatowania metali przejściowych. Dodatek PSS poprawił zdolności kationowymienne do 3,2 mmol/g dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft i 2,8 mmol/g dla PCW -EDA-5C8Q-PSS-bulk.

Analiza SEM modyfikowanych membran PCW wykazała minimalne zmiany w morfologii powierzchni po aminowaniu, bez znaczącego wpływu na teksturę. Istotne zmiany zaobserwowano jednak po obróbce 5C8Q. Membrany PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft wykazywały tworzenie się okrągłych agregatów podczas *modyfikacji*. Późniejsza modyfikacja za pomocą poli(4-styrenosulfonianu sodu) spowodowała dalsze zmiany. Membrana PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft wykazywała postać kulistych cząstek o średnicy około 0,2  $\mu\text{m}$ , podczas gdy PCW-EDA-5C8Q-PSS-bulk miała cząstki w kształcie wrzeciona. Zmiany te odzwierciedlały cechy wytraconych cząstek hydroksychinoliny, obserwowane wcześniej w podobnych badaniach.

Statyczne pomiary kąta zwilżania dla wody DI, formamidu (FA) i dijdometanu (DIM) zostały wykorzystane do określenia swobodnej energii powierzchniowej (SFE) oraz jej składników dyspersyjnych i polarnych, niezbędnych do oceny polarności powierzchni. Podczas modyfikacji PCW za pomocą EDA, bazowy składnik SFE znacznie wzrósł z 3,4 mJ/m<sup>2</sup> dla czystego PCW do 60,9 mJ/m<sup>2</sup> po modyfikacji, co wskazuje na zwiększoną zasadowość ze względu na wprowadzenie grup aminowych. Późniejsza modyfikacja za pomocą 5C8Q jeszcze bardziej zwiększyła składnik zasadowy, co przypisuje się obecności grup pirydynowych i hydroksylowych. Po osadzeniu PSS, składowa zasadowa obniżyła się do 50 mJ/m<sup>2</sup>, podczas gdy składowa kwasowa nieznacznie wzrosła, na co wpływ miała obecność grup sulfonowych. Powyżej opisane modyfikacje stopniowo zwiększały polarność membrany, przy czym wartości te wzrosły z 3% początkowo do 24% i 30% odpowiednio dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft i PCW-EDA-5C8Q-PSS-bulk, co sugeruje ulepszone właściwości powierzchni sprzyjające procesom wymiany jonowej.

Otrzymane membrany oceniano pod kątem separacji kationów litu, kobaltu i niklu w układzie elektrodialitycznym. Membrany PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft wykazały doskonałą przepuszczalność kationów kobaltu z wydajnością odzysku bliską 60%, znacznie przewyższając membrany PCW-EDA-5C8Q-PSS-bulk oraz komercyjne (CIMS Neosepta). Zauważa się również odwrotną zależność - zarówno membrany PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft, jak i PCW-EDA-5C8Q-PSS-bulk skutecznie ograniczały kationy niklu. Kationy kobaltu wykazywały najwyższy przepływ przez membrany PCW-EDA-5C8Q-PSS, osiągając do 1,4 g/(min·cm<sup>2</sup>) wraz z wysokim współczynnikiem separacji ( $\beta_{Co/Li}$ ) wynoszącym 240 dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft w porównaniu do ~70 dla Co-SM-bulk. Pod względem energetycznym transport Co<sup>2+</sup> był najbardziej wydajny, wynosząc 0,36 Wh/mg dla PCW-EDA-5C8Q-PSS-graft i 0,99 Wh/mg dla Co-SM-bulk.

## 7. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Nowe kobaltoselektywne membrany oparte na 8-hydroksychinolinie zostały opracowane w oparciu o dwie strategie otrzymywania membran: szczepienie oraz modyfikację w roztworze polimeru.
- Membrany otrzymane na drodze naszczepiania 5C8Q wykazywały wyjątkową selektywność w transporcie kationów kobaltu w stosunku do kationów litu osiągając 247, gdzie stopień odzysku wyniósł 58% w ciągu 1 godziny.
- Membrany te wykazały odporność podczas testów w ekstremalnych warunkach pH, podkreślając przydatność do odsalania złożonych strumieni odpadów przemysłowych.
- Zastosowanie czynników chelatujących stanowi znaczący postęp w kierunku zamknięcia pętli na rynkach magazynowania energii, umożliwiając odzyskiwanie cennych kationów metali ze strumieni odpadów bateryjnych.



**H8. A.Siekierka**<sup>✉</sup>, J. Nowicka, M. Ostrowska, Mechanism of selective transportation of metal ions across chelating membranes in electro dialysis, Chemical Engineering and Processing – Process Intensification 189 (2023) 109408

10.1016/j.cep.2023.109408

IF = 4,3; punkty MNiSW: 140; cytowania: 0

Kolejne badania koncentrowały się na poznaniu selektywnego mechanizmu transportu wybranych kationów metali przejściowych z zastosowaniem selektywnych membran. W tym celu wybrano membrany kobaltoselektywne wykonane z PAN oraz z naszczepionymi grupami 5C8Q. Do analizy charakterystyki transportu masy zastosowano modelowanie z wykorzystaniem równania Nernsta-Plancka, koncentrując się na kationach metali przejściowych ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) i jonach metali alkalicznych ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Roztwory jednoskładnikowe potwierdziły selektywność membrany, szczególnie faworyzując  $\text{Co}^{2+}$  ze względu na tworzenie kompleksu wodnego z HQ. Analizy chemiczne i elektrochemiczne (FTIR i EIS) potwierdziły selektywne oddziaływania między membraną a kationami kobaltu. Dopasowanie równania Nernsta-Plancka potwierdziło transport kobaltu poprzez elektrodyfuzję w wyniku chelatowania hydroksychinoliną. Współczynniki odzysku dla  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  i  $\text{Ni}^{2+}$  osiągnęły odpowiednio 62,7%, 15,3% i 6,0%, podkreślając selektywny charakter membrany z liczbą transportową 0,75 dla  $\text{Co}^{2+}$ , 0,18 dla  $\text{Li}^+$  i 0,07 dla  $\text{Ni}^{2+}$ . Ponadto w trójskładnikowych roztworach zawierających kobalt, magnez i mangan, membrana wykazywała wysokie strumienie i współczynniki odzysku, potwierdzając jej selektywność względem kobaltu przy współczynnikach separacji 0,60 dla  $\text{Co}^{2+}$ , 0,23 dla  $\text{Mg}^{2+}$  i 0,17 dla  $\text{Mn}^{2+}$ .

## 8. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Badania nad modelowaniem Nernsta-Plancka pokazują, że tworzenie kompleksu między kationami kobaltu i hydroksychinoliną na powierzchniach membran decyduje o selektywnym transporcie przez membrany.
- Badania elektrochemiczne potwierdziły chemiczną interakcję między  $\text{Co}^{2+}$  i membraną, potwierdzając proces chelatowania.
- Proces elektrodializy wykazały, że membrana chelatująca dokładnie odzwierciedla transport jonów kobaltu przy użyciu równania Nernsta-Plancka, wskazując na elektrodyfuzję napędzaną przez specyficzne interakcje ze środkiem chelatującym.
- Membrana selektywnie zwiększa transport kationów kobaltu (z liczbą transportową przekraczającą 0,6) w porównaniu do  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Li}^+$ , podkreślając jej specyficzne powinowactwo do  $\text{Co}^{2+}$ .

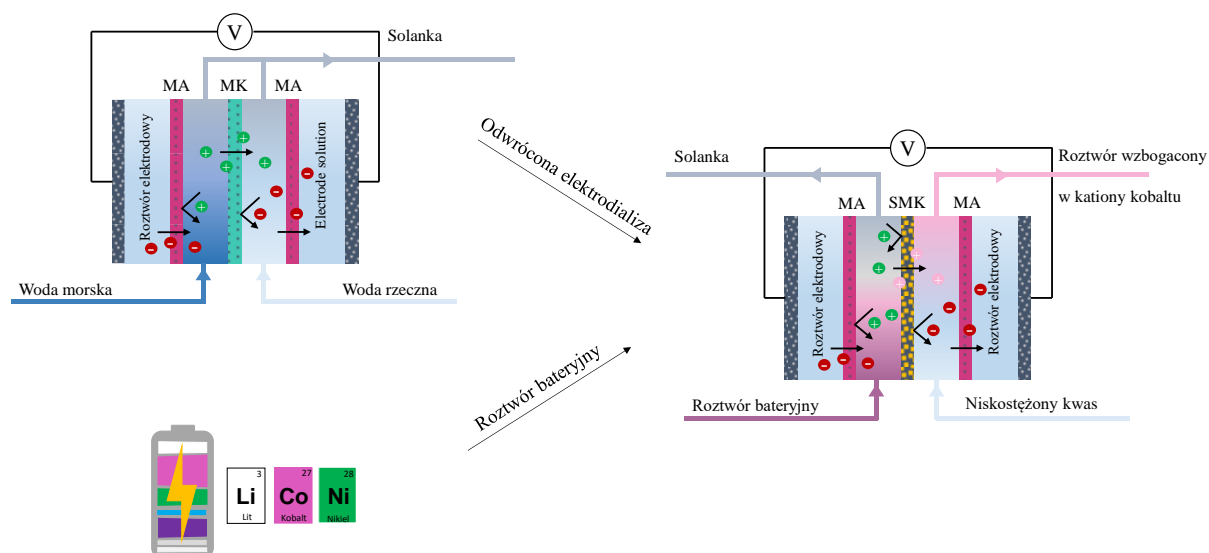
## D.2.4. Odwrócona elektrodializa jako alternatywa do konwersji energii i recyklingu metali

**H9.** A.Siekierka<sup>✉</sup>, F. Yalcinkaya, M. Bryjak, Recovery of transition metal ions with simultaneous power generation by reverse electro dialysis, Journal of Environmental Chemical Engineering 11:3 (2023) 110145

10.1016/j.jece.2023.110145

IF = 7,7; punkty MNiSW: 100; cytowania: 2

Badania dotyczą konwersji energii odnawialnej na drodze mieszania dwóch roztworów o różnym zasoleniu, koncentrując się na procesie odwróconej elektrodializy (RED) jako alternatywie dla energii opartej na paliwach kopalnych. Nowatorskie zastosowania obejmują wykorzystanie zużytych baterii jako roztworu o wysokim zasoleniu w RED do generowania potencjału elektrycznego (**Rysunek 7**).



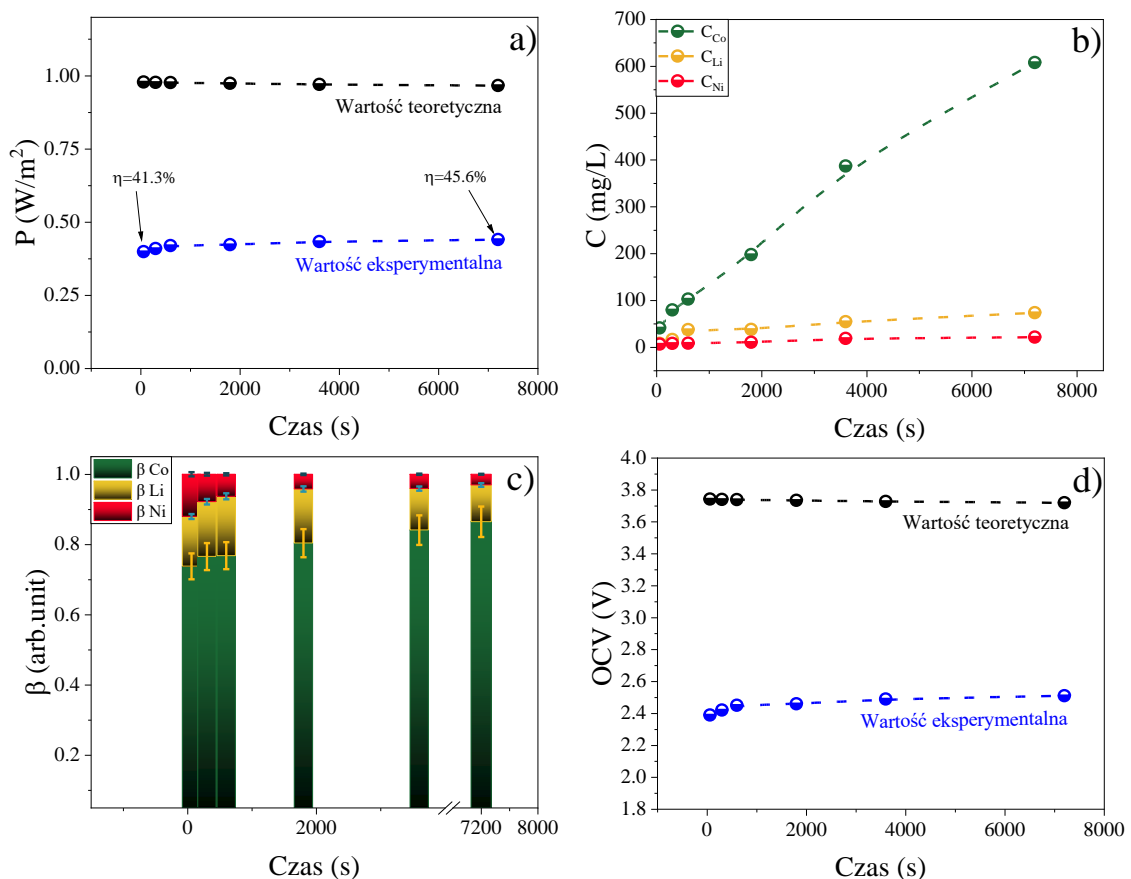
**Rysunek 7.** Schemat nowatorskiego rozwiązania konwersji energii oraz odzysku metali krytycznych ze ścieków bateryjnych. MA – membrana anionowymienna, MK – membrana kationowymienna, SMK – selektywna membrana kationowymienna. Na podstawie publikacji H9.

Kluczem do wydajności systemu jest wysoce selektywna membrana kationowymienna do selektywnego transportu jonów kobaltu. W tym celu zastosowano membrany kobaltoselektywne wykonane z PAN oraz membrany z szczepionymi grupami 5C8Q (H7). Proces odwróconej elektrodializy (RED) oferuje łagodne warunki pracy i łatwość w skalowaniu. Obejmuje naprzemiennie ułożone membrany, które oddzielają roztwory o wysokim stężeniu (HC) od roztworów o niskim stężeniu (LC), generując potencjał elektryczny.

**W przedstawionym artykule po raz pierwszy połączono możliwość selektywnego odzyskiwania kationów metali przejściowych z wytwarzaniem energii w procesie**

**RED.** W związku z tym specyficzny proces ED obejmuje RED do selektywnego oddzielenia jonów metalu kobaltu z roztworu wieloskładnikowego i jednocześnie umożliwia wytwarzanie energii w oparciu o transport poszczególnych kationów przez membranę.

Badania koncentrowały się na symulacji stosunku molowego Co:Ni w celu naśladowania rzeczywistych ścieków zużytych baterii, odpowiednio dostosowując krytyczne proporcje jonów metali. Przy stosunku 1:0,08:2,2 (Co:Li:Ni), wysokie stężenie (HC) osiąga 41,4 g/L zasolenia, co daje stosunek HC/LC równy 11373. Teoretyczne napięcie obwodu otwartego (ang. open circuit voltage - OCV) wynosi średnio 3,73 V, co przekłada się na gęstość mocy 0,97 W/m<sup>2</sup>. Wyniki eksperymentalne (**Rysunek 8**) pokazują napięcie OCV wynoszące średnio 2,45 V, co umożliwia produkcję energii na poziomie 0,44 W/m<sup>2</sup>, przy przewidywanej wydajności 45,5%. Strumień kationów kobaltu osiąga 6,1 g/cm<sup>2</sup>h i jest znacznie wyższy niż strumienie litu i nikielu, równe odpowiednio 0,7 g/cm<sup>2</sup>h i 0,2 g/cm<sup>2</sup>h, co daje współczynniki separacji ( $\beta$ )  $\beta_{Co} = 0,80$ ,  $\beta_{Li} = 0,14$  i  $\beta_{Ni} = 0,06$ . Membrana 5C8Q-PAN okazuje się wysoce selektywna dla transportu Co<sup>2+</sup>, dobrze dopasowując się do oczekiwanej charakterystyki działania systemu RED.



**Rysunek 8.** Teoretyczne i eksperymentalne gęstości mocy mieszanin kationów (początkowy stosunek molowy Co:Ni:Li=1:0.08:2.2) (a), wahania stężeń kationów w komorze HC (b), współczynnik separacji kationów przechodzących przez PAN-5C8Q(c), teoretyczne i eksperymentalne napięcie obwodu otwartego (d). (LC=0.1 mM HCl, V=0.2 L, T=25°C,  $R_{stack}=119\Omega$ ). Na podstawie publikacji [H9](#).

## 9. Podsumowanie oraz wpływ na dyscyplinę

- Badania miały na celu udowodnienie możliwości konwersji energii elektrycznej przy zastosowaniu zużytych baterii, zawierających kationy kobaltu, litu i niklu w systemie RED (odwróconej elektrodializy).
- Wykorzystując różnice gradientu zasolenia między roztworami o niskim stężeniu (LC) i wysokim stężeniu (HC) w stosie RED, generowane jest napięcie obwodu otwartego (OCV), umożliwiające odbiór energii.
- Maksymalna konwersja energii osiągnęła  $0,44 \text{ W/m}^2$  przy sprawności 45,5%. Współczynniki separacji ( $\beta$ ) wskazują na wysoką selektywność dla kobaltu ( $\beta_{\text{Co}} = 0,80$ ) w porównaniu do litu ( $\beta_{\text{Li}} = 0,14$ ) i niklu ( $\beta_{\text{Ni}} = 0,06$ ), podkreślając skuteczny odzysk kationów kobaltu.
- Podejście to przekształca odpady akumulatorowe w cenne produkty, takie jak sole kobaltu, zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym, poprzez minimalizację odpadów i maksymalizację odzysku zasobów, w tym energii.
- Badania pokazują obiecującą ścieżkę zrównoważonej produkcji energii i odzyskiwania zasobów z odpadów akumulatorowych, pozycjonując ją jako potencjalne rozwiązanie bezodpadowe w strategiach gospodarki odpadami.

### D.3. Podsumowanie

W ramach przedstawionego cyklu habilitacyjnego składającego się z czterech głównych filarów, opracowałam szereg materiałów selektywnych w postaci sorbentów oraz membran kationowymiennych, służących do selektywnego wychwytu kationów metali z pierwszo- i drugorzędowych źródeł kationów litu oraz procesów elektromembranowych, w których otrzymane materiały były wykorzystywane.

Za największe szczegółowe osiągnięcia naukowe - stanowiące nowość badawczą - uważam:

l) Procesy hybrydowej pojemnościowej dejonizacji z wykorzystaniem nowych materiałów sorbujących, koncentrujących się na różnicach w sorpcji kationów, w szczególności jonów  $\text{Li}^+$ .

- 1) Opracowanie sorbentu litowo-manganowo-żelazowego jako materiału katodowego, służącego do selektywnego wychwytu kationów litu.
- 2) Opracowanie składu elektrod do zastosowania w pojemnościowej dejonizacji oraz hybrydowej pojemnościowej dejonizacji.
- 3) Wyjaśnienie zjawiska selektywnego rozdziału kationów litu i magnezu na drodze hybrydowej pojemnościowej dejonizacji.

II) Proces CapMix oparty na dwóch stałych elektrodach oraz ich konfiguracjach do konwersji energii, pochodzącej ze zjawiska generowania różnicy potencjałów podczas kontaktowania dwóch cieczy o różnym zasoleniu.

- 4) Opracowanie sposobu konwersji energii z mieszania dwóch cieczy o różnym zasoleniu na drodze pojemnościowego mieszania, w tym opracowanie zintegrowanych elektrod węglowych z warstwami jonowymiennymi.

III) Proces elektrodializy wyposażony w serie selektywnych membran kationowymiennych przeznaczonych do odzysku kationów kobaltu.

- 5) Opracowanie membran kobaltoselektywnych na drodze chemicznej modyfikacji polimerów oraz wprowadzenie czynnika chelatującego w strukturę membrany.
- 6) Opracowanie metody selektywnego rozdzielenia kationów metali przejściowych i litu pochodzących z modelowych roztworów połączonych ze zużytych baterii litowych.

IV) Proces odwróconej elektrodializy do jednoczesnego odzysku kationów metali oraz konwersji energii.

- 7) Opracowanie unikalnej metody konwersji energii przy jednoczesnym wysokim stopniu odzysku kationów metali przejściowych (kationów kobaltu) o dużej czystości w oparciu o zastosowanie ultraselektywnych membran.
- 8) Wyjaśnienie zjawiska jednoczesnej selektywnej separacji kationów metali wraz z konwersją energii.

V. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

#### A. Aktywność naukowa w instytucjach zagranicznych i krajowych

Po uzyskaniu stopnia doktora na Politechnice Wrocławskiej (07.2019) rozpoczęłam roczny staż (08.2019-08.2020) na stanowisku Associate Research Fellow, Electro-Membrane Separation w ośrodku naukowym Institute for Frontier Materials w Deakin University, w Waurn Ponds, w Australii. Pracowałam jako specjalista do procesów elektromembranowych w międzynarodowej grupie badawczej, prowadzonej przez prof. L. Dumée. Tematyka jaką podjęłam dotyczyła selektywnego rozdzielenia kationów metali kobaltu, niklu i litu z roztworów półgowniczych baterii litowych za pomocą procesu elektrodializy. W ramach stażu byłam zobligowana do zaprojektowania modułów do elektrodializy, otrzymywanych za pomocą druku 3D oraz zaplanowania, syntezy i charakterystyki membran kobaltoselektywnych. W ramach stażu powstały cztery prace, dwa artykuły przeglądowe (załącznik nr 4, **P11** i **P15**) oraz dwa artykuły oryginalne (**H7** i **P1**), dotyczące preparatyki membran oraz prowadzenia procesu elektrodializy. Po stażu zakończonym sukcesem, zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych (od 10.2020), na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Kolejno dzięki uzyskanym funduszom z Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej miałam możliwość odbycia trzymiesięcznego stażu w grupie prof. F. Yalcinkaya w Technical University of Liberec, w Libercu, w Czechach. Podczas stażu kontynuowałam rozpoczętą w Australii tematykę związaną z selektywnym frakcjonowaniem roztworów półgowniczych baterii litowych. Doświadczenie nabyte podczas stażu przyczyniło się do późniejszego skonstruowania kobaltoselektywnych membran z poliakrylonitrylu oraz powstania oryginalnego artykułu (**H6**). Podczas stażu wykonałam również pierwsze pomiary związane z konwersją energii podczas procesu odwróconej elektrodializy, czego rezultatem jest praca (**H9**). Podsumowując, możliwość współpracy międzynarodowej, pozwoliła mi na znaczne rozwinięcie tematyki oraz umiejętności analitycznych związanych z procesami elektromembranowymi, w tym z preparatyką oraz analizą materiałową, chemiczną i elektrochemiczną membran kationoselektywnych.

#### A. 01.03-31.05.2022, Technical University of Liberec, Liberec, Czechy

Wymiana akademicka w ramach programu bilateralnego Polska-Czechy, finansowanego ze środków Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej NAWA.

Podczas wyjazdu realizowałam założenia projektu, których finalizacją było opublikowanie prac **H6** oraz **H9**.

B. 08.2019-08.2020, Deakin University, Geelong, Waurn Ponds, VIC, Australia

Staż podoktorski w Institute for Frontier Materials.

Podczas stażu realizowałam prace związane z projektem „*Cost effective technology to recover, purify and reintroduce spent metal ions towards a sustainable battery market*”. Wynikiem stażu są cztery prace **P1, H7, P11, P15**.

### Przed uzyskaniem stopnia doktora

Przed uzyskaniem stopnia doktora odbyłam dwa krótkoterminowe staże, w tym jeden w ośrodku zagranicznym. Pierwszy z nich odbył się na Akademii Górniczo-Hutniczej i dotyczył możliwości oznaczenia pierwiastków metodą spektrometrii mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie. W ramach prac powstały dwa artykuły - załącznik nr 4, artykuły **P21** i **P22**. Kolejno w ramach programu europejskiego Erasmus Plus Mobility, odbyłam dwumiesięczny staż w Technical University of Liberec, gdzie pracowałam nad modyfikacją powierzchniową nanowłókien polimerowych.

C. 03.2017-04.2017, Technical University of Liberec, Liberec, Czechy

Wymiana akademicka w ramach programu Erasmus Plus Mobility, finansowana ze środków europejskiego programu Erasmus.

D. 09.2016-10.2016, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Kraków, Polska

Wymiana akademicka w ramach środków statutowych Politechniki Wrocławskiej.

## VI. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

### A. Doświadczenie dydaktyczne

#### A1. Prowadzenie zajęć dydaktycznych

Jako adiunkt naukowo-dydaktyczny prowadzę od 2020 roku zajęcia z przedmiotów ujętych w poniższej tabeli. Jestem zaangażowana w prowadzenie zajęć zarówno w języku polskim, jak i w języku angielskim.

Tabela. VI.1.1. Zestawienie prowadzonych zajęć dydaktycznych

Lp	Nazwa przedmiotu	Lab.	Ćw.	Wyk.	J. ang.
1	Podstawowe procesy jednostkowe				
2	Instrumental drug analysis				
3	Instrumental drug analysis				
4	Materiały funkcjonalne				
5	Materiały funkcjonalne				
6	Podstawy chemii organicznej				
7	Podstawy chemii organicznej				

8	Kontrola jakości surowców i produktów				
9	Technologia chemiczna surowców i procesów przemysłu organicznego				
10	Nanoengineering – fundamentals and applications				
11	Environmental protection in chemistry				
12	Polimery w biotechnologii				
13	Termodynamika chemiczna I techniczna				
14	Termodynamika chemiczna I techniczna				
15	Chemia techniczna organiczna				
16	Technologia zaawansowanych materiałów polimerowych i węglowych				
17	Materiały funkcjonalne dla technologii ochrony środowiska				
18	Grafika inżynierska				
19	Bio-components characterisation				
20	Operation Units and Reactors of Biomass Treatment				
	<b>Suma</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>8</b>	<b>6</b>

## A2. Promotor/opiekun prac dyplomowych

Jako adiunkt naukowo-dydaktyczny w latach 2020-2024 byłem promotorem/opiekunem 21 prac inżynierskich oraz 9 prac magisterskich. Zestawienie liczby prac dyplomowych znajduje się w tabeli VI.2.1. Od października 2023 roku pełnię również funkcję promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim Pani mgr inż. Justyny Nowickiej, której promotorem głównym jest dr hab. inż. Agnieszka Saeid.

Tabela. VI. 2.1. Zestawienie liczby prac dyplomowych prowadzonych w latach 2020-2024

Promotor prac dyplomowych	W języku polskim	W języku angielskim
Prace inżynierskie	21	
Prace magisterskie	8	1
Rozprawy doktorskie	1	
<b>Suma</b>	<b>30</b>	<b>1</b>

Wysoką jakość badań prowadzonych w ramach prac dyplomowych potwierdza wyróżnienie przyznane Pani Marcie Ostrowskiej za pracę inżynierską na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w 2023 roku, która pod moim kierownictwem napisała pracę zatytułowaną: *Mechanizm transportu masy w elektrodializie na przykładzie kationów*. Pani Marta Ostrowska jest również współautorką publikacji **H8**, dotyczącej mechanizmu transportu masy podczas procesu elektrodializy przez selektywne membrany kationowymiennne.



### **A3. Współpraca międzynarodowa w ramach prowadzenia zajęć dydaktycznych**

#### **A. Blended Intensive Program „Circularity of Polymers”**

12.03.2023-17.03.2023, University of Antwerp, Antwerpia, Belgia [LINK](#)

Udział w międzynarodowym programie europejskim w zakresie uczenia się, nauczania i szkolenia oraz pracy ze studentami i prowadzącymi, w tym pracy online. W ramach programu wygłosiłam wykład „Synthesis of heteropolymers” oraz współprowadziłam grupę projektową, zajmującą się otrzymywaniem membran do filtracji mikroplastiku z roztworów wodnych.

#### **B. Uczestnictwo w programie Sustainable Biomass and Bioproducts Engineering (SBBE) [LINK](#)**

W ramach programu SBBE jestem koordynatorem kursu Operations unit and reactors of biomass treatment I – laboratorium, jak również prowadzę zajęcia laboratoryjne w ramach Bio-components characterization oraz wykłady w ramach kursu Bio-components characterization.

#### **C. Uczestnictwo w World Association of Membrane Societies Education Working Group od 2023 z ramienia Polskiego Towarzystwa Membranowego [LINK](#)**

Jako członek Zarządu Polskiego Towarzystwa Membranowego zostałam włączona w prace WA-MS w ramach grupy edukacyjnej, zajmującej się przygotowaniem wykładów oraz rozpowszechnianiem wiedzy dotyczącej procesów i materiałów membranowych.

### **B. Doświadczenia w pracy międzyuczelnianej i międzynarodowej**

#### **B1. Współpraca międzynarodowa w prowadzeniu badań naukowych**

Należy podkreślić jak istotny wpływ na prowadzone badania miała współpraca międzynarodowa i międzyuczelniana. Dotychczas współpracowałam z 18 ośrodkami naukowymi, gdzie 16 z nich to instytucje zagraniczne. W ramach współpracy zostało opublikowanych 15 artykułów naukowych z listy JCR, co stanowi prawie 50% mojego dorobku publikacyjnego. Poniżej przedstawiam zestawienie ośrodków zagranicznych i krajowych, z którymi współpracowałam w ramach pracy badawczej, czego rezultatem są opublikowane artykuły. Numeracja artykułów zaczerpnięta została z załącznika nr 4.

- 1) **Deakin University, Centre for Cellular and Molecular Biology, School of Life and Environmental Science**, Burwood Campus, Geelong, 3216, VIC, Australia (Damien Callahan)
- 2) **Khalifa University, Department of Chemical Engineering**, Sas Al Nakhl Campus, Abu Dhabi, United Arab Emirates (Ludovic Dumeé)
- 3) **Research Center on CO<sub>2</sub> and Hydrogen (RICH), Khalifa University**, Sas Al Nakhl Campus, Abu Dhabi, United Arab Emirates (Ludovic Dumeé)

Udokumentowana w:

**P1.** Anna Siekierka, Damien L. Callahan, Wojciech Kujawski, Ludovic Dumée, Deep eutectic solvent assisted electro dialysis towards selective resource recovery from model spent batteries effluents, *Desalination* 580 (2024) 117559

**H7.** Anna Siekierka, Damien Callahan, Wojciech Kujawski, Ludovic Dumeé, Ultra-selective chelating membranes for recycling of cobalt from lithium-ion spent battery effluents by electro dialysis, *Desalination* 556 (2023) 116561

4) **Technical University of Liberec, Faculty of Mechatronics, Informatics and Interdisciplinary Studies**, Studentska 1402/2, Liberec, 46117, Czech Republic (Fatma Yalcinkaya)

Udokumentowana w:

**H9.** Anna Siekierka, Fatma Yalcinkaya, Marek Bryjak, Recovery of transition metal ions with simultaneous power generation by reverse electro dialysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11:3 (2023) 110145

**H6.** Anna Siekierka, Fatma Yalcinkaya, Selective cobalt-exchange membranes for electro dialysis dedicated for cobalt recovery from lithium, cobalt and nickel solutions, *Separation and Purification Technology*, 299 (2022) 121695

**P25.** Fatma Yalcinkaya, Anna Siekierka, Marek Bryjak, Preparation of fouling-resistant nanofibrous composite membranes for separation of oily wastewater, *Polymers* 9:12 (2017) 679

**M2.** Fatma Yalcinkaya, Anna Siekierka, Marek Bryjak, Jiri Maryska, Preparation of various nanofibrous composite membranes using wire electro spinning for oil-water separation, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 254:10 (2017) 102011

**P28.** Fatma Yalcinkaya, Anna Siekierka, Marek Bryjak, Surface modification of electro spun nanofibrous membranes for oily wastewater separation 7:89 (2017) 56704-56712

5) **Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec**, Liberec, Czech Republic

6) **Laboratoire Ampere CNRS UMR 5005, Département Génie Electrique et des Procédés, Université de Lyon**, Villeurbanne, F-69621, France

7) **Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies, and Innovation, Technical University of Liberec**, Liberec, Czech Republic

Udokumentowana w:

**P5.** Thi Diem Trang Nguyen, Esra Altiok, Anna Siekierka, Andrea Pietrelli, Fatma Yalcinkaya, Preparation and Characterization of Microfiltration membrane by Utilization Non-Solvent Induced Phase Separation Technique, *Journal of Membrane Science and Research* 9:2 (2023) 1995689

8) **School of Engineering, Edith Cowan University**, 270 Joondalup Drive, Joondalup, Perth, 6027, WA, Australia

9) **Centre for Technology in Water and Wastewater, University of Technology**, Sydney, 2007, NSW, Australia

10) **College of Science, Health, Engineering and Education, Murdoch University**, Perth, 6150, WA, Australia

11) **Centre for Membrane and Advanced Water Technology, Khalifa University**, P.O. Box 127788, Abu Dhabi, United Arab Emirates

Udokumentowana w:

**P11.** Anna Siekierka, Marek Bryjak, Amir Razmoju, Wojciech Kujawski, Aleksandar N. Nikoloski, Ludovic Dumez, Electro-Driven Materials and Processes for Lithium Recovery—A Review, *Membranes* 12:3 (2022) 343

12) **Center for Membrane Technology**, Department of Chemistry and Bioscience, Aalborg University, Fredrik Bajers Vej 7H, Aalborg, 9220, Denmark

13) **Deakin University, Institute for Frontier Materials**, Waurn Ponds, 3216, Australia

14) **Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark**, Bygningstorvet Building 115, Lyngby, 2800 Kgs, Denmark

15) **Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), National Research Council, c/o the University of Calabria**, Cubo 17 C, Via Pietro Bucci, 87036, Rende CS, Italy

16) **Nanjing Tech University, College of Engineering**, Nanjing, China

Udokumentowana w:

**P15.** Aamer Ali, Cejna Anna Quist-Jensen, Mads Koustrup Jorgensen, Anna Siekierka, Morten Lykkagaard Christensen, Marek Bryjak, Claus Helix-Nielsen, Enrico Drioli, A review of membrane crystallization, forward osmosis and membrane capacitive deionization for liquid mining, *Resources, Conservation and Recycling* 168 (2021) 105273

17) **Nicolaus Copernicus University in Toruń, Faculty of Chemistry**, 7 Gagarina Street, Toruń, 87-100, Poland

Udokumentowana w:

**H7.** Anna Siekierka, Damien Callahan, Wojciech Kujawski, Ludovic Dumeé, Ultra-selective chelating membranes for recycling of cobalt from lithium-ion spent battery effluents by electrodialysis, *Desalination* 556 (2023) 116561

**P23.** Anna Siekierka, Joanna Wolska, Wojciech Kujawski, Marek Bryjak, Modification of poly(vinyl chloride) films by aliphatic amines to prepare anion-exchange membranes for Cr (VI) removal 53:8 (2018) 1191-1197

**P24.** Anna Siekierka, Joanna Kujawa, Wojciech Kujawski, Marek Bryjak, Lithium dedicated adsorbent for the preparation of electrodes useful in the ion pumping method, *Separation and Purification Technology* 194 (2018) 231-238

**P26.** Anna Siekierka, Joanna Wolska, Marek Bryjak, Wojciech Kujawski, Anion-exchange membranes in lithium extraction by means of capacitive deionization system, *Desalination and Water Treatment* 75 (2017) 331-341

**P29.** Irena Gancarz, Marek Bryjak, Joanna Wolska, Anna Siekierka, Wojciech Kujawski, Membranes with a plasma deposited titanium isopropoxide layer, *Chemical papers* 70:3 (2016) 350-355

**18) AGH University of Science and Technology, Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, Mickiewicza 30 Av., Kraków, 30-059, Poland**

Udokumentowana w:

**P22.** Anna Siekierka, Barbara Tomaszewska, Marek Bryjak, Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization, *Desalination* 436 (2018) 8-14

**P21.** Anna Siekierka, Ewa Kmiecik, Barbara Tomaszewska, Katarzyna Wątor, Marek Bryjak, The evaluation of the effectiveness of lithium separation by hybrid capacitive deionization from geothermal water with the uncertainty measurement application, *Desalination and Water Treatment* 128 (2018) 259-264

### C. Doświadczenie w popularyzacji nauki

#### A. Falling Walls Lab 2023 [LINK](#)

W wrześniu 2023 wzięłam udział w konkursie Falling Walls Lab Poland. Falling Walls Lab to międzynarodowy konkurs, w ramach którego uczestnicy w czasie trzech minut przedstawiają swoje nowatorskie pomysły, mające potencjał zmienić świat w dziedzinie projektów badawczych i naukowych. Podczas wrześniowego konkursu zdobyłam **pierwsze miejsce** i jako jedna ze stu osób z całego świata, miałam możliwość zaprezentowania swojego projektu naukowego w międzynarodowym finale Falling Walls Lab w Berlinie. Zaproponowany temat dotyczył odzysku energii ze ścieków bateryjnych (**Breaking the Wall of Energy from Battery Waste**). W trakcie Falling Walls Science Summit 2023 w Berlinie rywalizowałam z 97 uczestnikami

z ponad 70 krajów. Warto podkreślić, że liczba wszystkich zgłoszeń globalnie przekroczyła 2300. Miałam tam możliwość rozmowy i wymiany poglądów z naukowcami z całego świata, wliczając w to przedstawicieli prestiżowych instytucji, takich jak Nobel Foundation, Springer, Siemens AG, Google, University of Oxford, German Federal Foreign Office, DAAD, DFG, Bayer i wiele innych.

#### B. Audycje radiowe

Brałam czynny udział w trzech audycjach radiowych, podczas których dzieliłam się ze słuchaczami swoimi doświadczeniami w pracy naukowej:

1. Radio Wrocław – 9.10.2023 „Zwycięstwo w Falling Walls Wrocław”
2. Radio Luz – 3.11.2023 „Przed Falling Walls Summit 2023 w Berlinie”
3. Radio Luz – 12.02.2024 „Kobiety w nauce”

#### D. Doświadczenia organizacyjne

##### 1. Organizacja kursów międzynarodowych

Blended Intensive Program (BIP) 18.03.2024-22.03.2024, Politechnika Wroclawska, Wrocław, Polska [LINK](#)

Organizacja kursu międzynarodowego „Circularity of Polymers” w ramach programu BIP. Partnerzy: KU Leuven (Belgia), Instituto Superior de Engenharia do Porto (Portugalia), University of Minho (Portugalia), Hochschule Merseburg (Niemcy), University of Girona (Hiszpania), Grenoble INP-Pagora (Francja), Technical University of Liberec (Czechy), Haute École Louvain en Hainaut (HELHa) (Belgia) oraz PCC Rokita i Łukasiewicz Research Network.

##### 2. Organizacja konferencji międzynarodowych

Byłam zaangażowana w organizację dwóch wydarzeń naukowych. Szczegółowy opis zakresu obowiązków znajduje się w załączniku nr 4.

- A. 2020 Symposium on Lithium Supply Chain for a Green and Mobile Energy Future, 20.11.2020, Sydney, Australia, online [LINK](#)
- B. 10<sup>th</sup> International Membrane Science & Technology Conference – IMSTEC2020, 2-6.02.2020r., Sydney, Australia [LINK](#)

#### E. Doświadczenie we współpracy z przemysłem

Współpraca z sektorem przemysłowym obejmując kooperację z dwiema firmami: SANHUA AWECO Polska Alliances oraz MIDAS Investments.

Moja współpraca z firmą SANHUA AWECO Polska Alliances rozpoczęła się w 2022 r. i miała na celu opracowanie i wytworzenie elementów obudowy elektrochemicznego

mineralizatora do zmywarek domowych. W ramach projektu zajmowałam się syntezą elektrod węglowych, opartą na badaniach przeprowadzonych w publikacji [H2](#), a także testowaniem ich właściwości fizycznych, sorpcyjnych i elektrosorpcyjnych. Byłam odpowiedzialna za eksperymentalną i teoretyczną część badań laboratoryjnych, podczas gdy firma SANHUA AWECO Polska Alliances zapewniała zaplecze finansowe na realizację badań. W wyniku współpracy opracowano nowe elektrody węglowe osadzone na włóknach węglowych, które charakteryzowały się większą pojemnością sorpcyjną niż te osadzone na papierze grafitowym. Dodatkowo przygotowano dokładny sposób postępowania, wykorzystujący opracowane elektrody do demineralizacji wód niskozasolonych w domowych zmywarkach. Wyznaczono również dokładne składy elektrod węglowych, podając zawartości procentowe lepiszcza i materiału aktywnego. Dzięki współpracy nasza jednostka naukowa zyskała wsparcie finansowe, co przyczyniło się do rozwoju bazy badawczej Politechniki Wrocławskiej. Firma SANHUA AWECO Polska Alliances zyskała innowacyjny produkt w postaci demonstratora elektrochemicznego, który zwiększa jej konkurencyjność na rynku.

Moja współpraca z firmą Midas Investments opierała się na przygotowaniu wniosku projektowego do konkursu LIDER, organizowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. W ramach kooperacji opracowaliśmy wniosek dotyczący wykorzystywania odpadów bateryjnych z hydrometalurgicznego węzła przeróbki zużytych baterii.

Szczegóły dotyczące współpracy z przemysłem przedstawiono w załączniku nr 4.

## VII. Inne informacje, ważne, dotyczące kariery zawodowej habilitanta

### A. Uczestnictwo w organizacjach i towarzystwach

- ▶ **Academia Iuvenum 2022-2024** – uczestnictwo w prestiżowej organizacji Politechniki Wrocławskiej, skupiającej młodych, wybitnych naukowców;
- ▶ **Polskie Towarzystwo Membranowe – członek zarządu w kadencji 2023-2027;**
- ▶ **Europejskie Towarzystwo Membranowe – członek w latach 2018-2021**

### B. Nagrody i wyróżnienia

Wśród otrzymanych nagród należy wymienić te otrzymane za wybitne osiągnięcia naukowe, takie jak „Start” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej oraz” Stypendium Ministerstwa Edukacji i Nauki dla Wybitnych Młodych Naukowców. Szczegółowe zestawienie znajduje się poniżej.

#### **Nagrody i wyróżnienie otrzymane po uzyskaniu stopnia doktora**

- ▶ Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za wyróżniający wkład w rozwój Politechniki Wrocławskiej 2024
- ▶ **Zwycięzca ogólnopolskiego konkursu Falling Walls Poland 2023 [LINK](#)**
- ▶ 2021 Best Paper Award from Resources, Conservation & Recycling (RCR), Elsevier, Nagroda za publikację: A.Ali, C.A.Quist-Jensen\*, M.K. Jørgensen, A. Siekierka, M.L.Christensen, M. Bryjak, C.Hélix-Nielsen\*, E. Drioli\*, A review of membrane

crystallization, forward osmosis and membrane capacitive deionization for liquid mining, Resources, Conservation and Recycling 105273 (2021); [LINK](#)

- ▶ **Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców 2021-2024**, Nagroda Ministra Edukacji i Nauki, Polska [LINK](#)
- ▶ **Stypendium START 2021**, Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej [LINK](#)
- ▶ Nagroda Primus Politechniki Wrocławskiej, Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za publikacje o liczbie punktów MNiSW równej 200
- ▶ Nagroda Secundus 2021, 2023, 2024 Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za najwyższej punktowany dorobek naukowy
- ▶ European Membrane Society Conference Fee Award 2020

### **Nagrody i wyróżnienie otrzymane przed uzyskaniem stopnia doktora**

- ▶ Trzecia Nagroda za najlepsze Wystąpienie Ustne, 05.2019
- ▶ Membranes Travel Grant 2019
- ▶ Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej 2018
- ▶ Pierwsza Nagroda za Najlepsze Wystąpienie Ustne 2018
- ▶ Nagroda Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej 2017
- ▶ Nagroda Specjalna Polskiego Towarzystwa Membranowego 2017
- ▶ Trzecia Nagroda za Najlepszy Poster 2016
- ▶ Pierwsza Nagroda za Najlepszy Poster 2015

### **C. Finansowanie badań naukowych**

Na szczególne wyróżnienie zasługuje fakt zakwalifikowania się mojego wniosku do drugiego etapu oceny merytorycznej w konkursie europejskim **European Research Council Starting Grant 2024**.

#### **Trwające:**

Sonata 18, Narodowe Centrum Nauki, Synteza i charakterystyka selektywnych jonowych kowalencyjno-organicznych struktur jako sorbentów do wydzielania metali przejściowych – iCOFFEE, Pełniona funkcja: **KIEROWNIK PROJEKTU**, okres realizacji: 09.2023-09.2026.

#### **Zakończone:**

Polsko-turecki projekt bilateralny GEO4FOOD finansowany przez narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR). Partner: Ege University, Izmir, Turcja. Pełniona funkcja: **WYKONAWCA**, okres realizacji: 10.2020-10.2021

Project własny Deakin University, finansowany przez Institute for Frontier Materials (IFM) – Circular Economy, Deakin University, Australia z partnerem przemysłowym MRI (Campbellfield, Vic, Australia), Cost effective technology to recover, purify and reintroduce spent metal ions towards a sustainable battery market, Pełniona funkcja: **GŁÓWNY WYKONAWCA**, okres realizacji: 08.2019-08.2020.

Pełna lista projektów, w których brałam udział znajduje się w Załączniku nr 4.

## D. Podsumowanie aktywności naukowej

Tabela VII. 1.1. Zestawienie aktywności naukowej

Aktywność	Pozycja	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	Suma
Publikacje	Publikacje JCR	9	18	<b>27</b>
	Publikacje spoza listy JCR	2	2	<b>4</b>
	Rozdziały w monografiach	2	2	<b>4</b>
	Suma	13	22	<b>35</b>
Wskaźniki	IF	30,7	122,7	<b>153,4</b>
	IF do cyklu habilitacyjnego	-	69,2	<b>69,2</b>
	Indeks Hirscha - Scopus	5	16	<b>16</b>
	Indeks Hirscha - WoS	4	15	<b>15</b>
	Indeks Hirscha - Google Scholar	-	17	<b>17</b>
	Cytowania-Scopus	57	535	<b>592</b>
	Cytowania - WoS	67	440	<b>507</b>
	Cytowania - WoS bez autocytowań		400	<b>400</b>
	Cytowania - Google Scholar	-	680	<b>680</b>
	Punktacja MNiSW	485	2160	<b>2645</b>
	Punktacja MNiSW dla cyklu habilitacyjnego	-	1360	<b>1360</b>
Konferencje	Krajowe	1	-	<b>1</b>
	Międzynarodowe	9	8	<b>17</b>
	Postery	3	-	<b>3</b>
	Referaty	9	8	<b>17</b>
	Przewodniczenie sesji	-	9	<b>9</b>
	Organizacja konferencji naukowej	-	3	<b>3</b>
Projekty	Kierownik Projektu	1	1	<b>2</b>
	Główny wykonawca	-	2	<b>2</b>
	Wykonawca	2	-	<b>2</b>
Stáže zagraniczne	12-24 miesięcy	-	1	<b>1</b>
	Do 3 miesięcy	1	1	<b>2</b>
	Do 1 miesiąca	1	1	<b>2</b>
Wydawnictwa	Recenzje	8	58	<b>66</b>
	Komitety redakcyjne	-	2	<b>2</b>
Patenty	Zgłoszenia patentowe	-	2	<b>2</b>
Działalność dydaktyczna	Opiekun prac inżynierskich	-	21	<b>21</b>
	Promotor prac magisterskich	-	9	<b>9</b>
	Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej	-	1	<b>1</b>
	Suma prac dyplomowych	-	31	<b>31</b>



## VIII. Bibliografia

- [1] A. Ali, C.A. Quist-Jensen, M.K. Jørgensen, A. Siekierka, M.L. Christensen, M. Bryjak, C. Hélix-Nielsen, E. Drioli, A review of membrane crystallization, forward osmosis and membrane capacitive deionization for liquid mining, *Resour Conserv Recycl* 168 (2021) 105273. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.105273>.
- [2] F. Brandt, R. Haus, New concepts for lithium minerals processing, *Miner Eng* 23 (2010) 659–661. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.021>.
- [3] P.Y. Ji, Z.Y. Ji, Q.B. Chen, J. Liu, Y.Y. Zhao, S.Z. Wang, F. Li, J.S. Yuan, Effect of coexisting ions on recovering lithium from high Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> ratio brines by selective-electrodialysis, *Sep Purif Technol* 207 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.012>.
- [4] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy* 150 (2014) 192–208. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2014.10.012>.
- [5] B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, *Sep Purif Technol* 172 (2017) 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.
- [6] A. Siekierka, B. Tomaszewska, M. Bryjak, Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization, *Desalination* 436 (2018) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.003>.
- [7] Q.B. Chen, Z.Y. Ji, J. Liu, Y.Y. Zhao, S.Z. Wang, J.S. Yuan, Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium, *J Memb Sci* 548 (2018) 408–420. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.040>.
- [8] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, Development of a recycling process for Li-ion batteries, *J Power Sources* 207 (2012) 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>.
- [9] X. Zeng, J. Li, Spent rechargeable lithium batteries in e-waste: Composition and its implications, *Front Environ Sci Eng* 8 (2014) 792–796. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0705-6>.
- [10] X. Zhang, A. Han, Y. Yang, Review on the production of high-purity lithium metal, (2020). <https://doi.org/10.1039/d0ta07611b>.
- [11] A. Siekierka, M. Bryjak, A. Razmjou, W. Kujawski, A.N. Nikoloski, L.F. Dumée, Electro-Driven Materials and Processes for Lithium Recovery—A Review, *Membranes* 2022, Vol. 12, Page 343 12 (2022) 343. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES12030343>.
- [12] F. Degen, F. Research, Lithium-ion battery cell production in Europe: Scenarios for reducing energy consumption and greenhouse gas emissions until 2030, *J Ind Ecol* 27 (2023) 964–976. <https://doi.org/10.1111/JIEC.13386>.
- [13] A. Siekierka, F. Yalcinkaya, Selective cobalt-exchange membranes for electrodialysis dedicated for cobalt recovery from lithium, cobalt and nickel solutions, *Sep Purif Technol* 299 (2022) 121695. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121695>.

- [14] S. van den Brink, R. Kleijn, B. Sprecher, A. Tukker, Identifying supply risks by mapping the cobalt supply chain, *Resour Conserv Recycl* 156 (2020) 104743. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.104743>.
- [15] K.H. Chan, M. Malik, G. Azimi, Separation of lithium, nickel, manganese, and cobalt from waste lithium-ion batteries using electrodialysis, *Resour Conserv Recycl* 178 (2022) 106076. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2021.106076>.
- [16] S. Lin, J. Zhao, Functional Electrolyte of Fluorinated Ether and Ester for Stabilizing Both 4.5 v LiCoO<sub>2</sub> Cathode and Lithium Metal Anode, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 8316–8323. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21679>.
- [17] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries, in: *J Power Sources*, Elsevier, 2003: pp. 770–773. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00250-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00250-7).
- [18] M. Naumann, F. Spingler, A. Jossen, Analysis and modeling of cycle aging of a commercial LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell, *J Power Sources* 451 (2020) 227666. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227666>.
- [19] Y. Yamada, Concentrated Battery Electrolytes: Developing New Functions by Manipulating the Coordination States, *Bull Chem Soc Jpn* 93 (2020) 109–118. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20190314>.
- [20] J. Liu, Y. Wang, F. Liu, F. Cheng, J. Chen, Improving metallic lithium anode with NaPF<sub>6</sub> additive in LiPF<sub>6</sub>-carbonate electrolyte, *Journal of Energy Chemistry* 42 (2020) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.017>.
- [21] L. Zhang, Y. Sun, Y. Zhou, C. Hai, S. Hu, J. Zeng, Y. Shen, S. Dong, G. Qi, F. Li, Investigation of the synergetic effects of LiBF<sub>4</sub> and LiODFB as wide-temperature electrolyte salts in lithium-ion batteries, *Ionics (Kiel)* 24 (2018) 2995–3004. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2470-1>.
- [22] H. Bukowsky, E. Uhlemann, D. Steinborn, The recovery of pure lithium chloride from “brines” containing higher contents of calcium chloride and magnesium chloride, *Hydrometallurgy* 27 (1991) 317–325. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90056-R](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90056-R).
- [23] D. Gao, X. Yu, Y. Guo, S. Wang, M. Liu, T. Deng, Y. Chen, N. Belzile, Extraction of lithium from salt lake brine with triisobutyl phosphate in ionic liquid and kerosene, *Chem Res Chin Univ* 31 (2015) 621–626. <https://doi.org/10.1007/s40242-015-4376-z>.
- [24] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi, A. Sonoda, Lithium recovery from salt lake brine by H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, *Dalton Transactions* 43 (2014) 8933–8939. <https://doi.org/10.1039/c4dt00467a>.
- [25] A. Somrani, A.H. Hamzaoui, M. Pontie, Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO), *Desalination* 317 (2013) 184–192. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2013.03.009>.
- [26] Y.K. Receptoğlu, N. Kabay, İ. Yılmaz-Ipek, M. Arda, M. Yüksel, K. Yoshizuka, S. Nishihama, Elimination of boron and lithium coexisting in geothermal water by adsorption-membrane filtration hybrid process, *Sep Sci Technol* 53 (2018) 856–862. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1405985>.

- [27] C.A. Quist-Jensen, A. Ali, S. Mondal, F. Macedonio, E. Drioli, A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions, *J Memb Sci* 505 (2016) 167–173. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.01.033>.
- [28] Velázquez-Martínez, Valio, Santasalo-Aarnio, Reuter, Serna-Guerrero, A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective, *Batteries* 5 (2019) 68. <https://doi.org/10.3390/batteries5040068>.
- [29] Z. Siqi, L. Guangming, H. Wenzhi, H. Juwen, Z. Haochen, Recovery methods and regulation status of waste lithium-ion batteries in China: A mini review., *Waste Manag Res* 37 (2019) 1142–1152. <https://doi.org/10.1177/0734242X19857130>.
- [30] H. Nie, L. Xu, D. Song, J. Song, X. Shi, X. Wang, L. Zhang, Z. Yuan, LiCoO<sub>2</sub>: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis, *Green Chemistry* 17 (2015) 1276–1280. <https://doi.org/10.1039/c4gc01951b>.
- [31] J. Li, G. Wang, Z. Xu, Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO<sub>2</sub>/graphite lithium batteries, *J Hazard Mater* 302 (2016) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.050>.
- [32] J. Xiao, J. Li, Z. Xu, Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy, *J Hazard Mater* 338 (2017) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.024>.
- [33] X. Zheng, W. Gao, X. Zhang, M. He, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang, Z. Sun, Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite, *Waste Management* 60 (2017) 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.007>.
- [34] S.P. Barik, G. Prabakaran, L. Kumar, Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study, *J Clean Prod* 147 (2017) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.095>.
- [35] L.P. He, S.Y. Sun, X.F. Song, J.G. Yu, Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode of lithium-ion batteries, *Waste Management* 64 (2017) 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.011>.
- [36] M. Chen, X. Ma, B. Chen, R. Arsenault, P. Karlson, N. Simon, Y. Wang, Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries, *Joule* 3 (2019) 2622–2646. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>.
- [37] F. Meng, J. McNeice, S.S. Zadeh, A. Ghahreman, Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1668387>.
- [38] Z. Hubicki, A. Wołowicz, A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium(II) complexes from acidic chloride media, *J Hazard Mater* 164 (2009) 1414–1419. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.053>.
- [39] S.A. Cavaco, S. Fernandes, C.M. Augusto, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira, Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents, *J Hazard Mater* 169 (2009) 516–523. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.129>.