

Szczecin, 07.01.2025

prof. dr hab. inż. Marek Gryta
Zachodniopomorski Uniwersytet
Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
71-065 Szczecin, Al. Piastów 42

RECENZJA

dorobku naukowego oraz osiągnięcia naukowego „Systemy elektromembranowe do frakcjonowania jonów metali wraz z możliwością odzysku energii na przykładzie kationów metali” dr inż. Anny Siekierki w związku z ubieganiem się przez Panią Doktor o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest uchwała nr 28/03/RDND05/2024-2028 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna w Politechnice Wrocławskiej z dnia 13.11.2024 r powołująca komisję habilitacyjną i wyznaczenie mnie na recenzenta komisji habilitacyjnej w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna wszczętym na wniosek Pani dr inż. Anny Siekierki.

Niniejszą opinię opracowano na podstawie przedstawionej dokumentacji Kandydatki, zawierającej 8 załączników.

Informacje ogólne

Pani Anna Siekierka tytuł zawodowy magistra inżyniera uzyskała w 2014 r. na Wydziale Chemicznym PWr. Stopień naukowy doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna otrzymała w lipcu 2019 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej przedstawiając rozprawę zatytułowaną „Metoda pojemnościowej dejonizacji do selektywnego wychwytu jonów litu z roztworów wodnych”. Promotorem pracy był prof. dr hab. inż. Marek Bryjak.

W okresie 08.2019-08.2020 była zatrudniona jako Associate Research Fellow (Electro-Membrane Separation) w Institute for Frontier Materials, Deakin University, Waurn Ponds, Australia. Po powrocie do kraju, od października 2020 jest zatrudniona na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej jako adiunkt naukowo-dydaktyczny.

Oprócz pobytu w Australii Kandydatka odbyła także dwukrotnie krótsze staże w Technical University of Liberec (Czechy).

Ocena osiągnięcia naukowo-badawczego w formie serii publikacji

Osiągnięcie zatytułowane „Systemy elektromembranowe do frakcjonowania jonów metali wraz z możliwością odzysku energii na przykładzie kationów metali”, stanowiące podstawę dopuszczenia dr inż. Anny Siekierki do postępowania habilitacyjnego w dyscyplinie inżynieria chemiczna, jest zbiorem 9 artykułów stanowiących cykl powiązanych tematycznie artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Publikacje oznaczono w materiałach symbolami H1 – H9. Dla tych prac uzyskano sumaryczny $IF=69,2$ oraz liczbę punktów MNiSW wynoszącą 1360. Prace te były wielokrotnie (97 razy) cytowane w artykułach innych naukowców.

Prezentowane osiągnięcie naukowe dotyczy otrzymania selektywnych sorbentów i membran oraz udoskonalania i zastosowania systemów elektromembranowych do pozyskiwania poszukiwanych metali jak lit czy kobalt, a także pozyskiwania energii ze stężonych roztworów soli.

W pracy [H1] przedstawiono problem wydzielania litu z różnych rodzajów wód naturalnych, które zawierają w dużych ilościach także inne jony. Lit występuje w niewielkich stężeniach, co utrudnia jego wydzielanie. Duże stężenie jonów Mg^{2+} generuje wysoki stosunek Mg/Li , co ma negatywny wpływ na selektywność odzysku jonów litu. Z tego względu do wydzielania Li zaproponowano zastosowanie hybrydowej technologii pojemnościowej dejonizacji (HCDI). Montując w stosie anodę kompozytową zbudowaną z elektrody z węgla aktywnego i pokrytą membraną anionowymienną PCW-EDA uzyskano selektywną elektrosorpcję jonów litu. W pracy określono jak skład i stężenie roztworów zasilających wpływa na uzyskiwany współczynnik separacji Li.

W pracy [H2] podjęto rozważania dotyczące wpływu konstrukcji elektrod do procesu HCDI na selektywny wychwyty jonów litu. Oceniono wpływ stosunku poli(chlorku winylu) w składzie elektrod na ich energetykę powierzchniową, wydajność pojemnościowej dejonizacji, a także kinetykę i izotermę adsorpcji. Korzystne efekty procesu uzyskano dla elektrod zawierających 10% wag. dodatku PCW. Przebieg procesu opisano stosując różne modele kinetyki adsorpcji.

W kolejnej pracy [H3] zwiększono selektywność wychwyty kationów Li w procesie HCDI przez zastosowanie zsyntezowanego sorbentu litowo-żelazowo-manganowego (ang. lithium-iron-manganese – LFM). Obrazy SEM i rozkłady wielkości cząstek wskazały, że powierzchnia uzyskanego LFM była jednorodna i składała się głównie z zagregowanych cząstek o rozmiarach od 0,1 μm do 0,2 μm . Analiza XRD potwierdziła, że wszystkie próbki Li-Mn-Fe-O, niezależnie od stosunku molowego Li/Fe, wykazały sześcienną strukturę spinelową. 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. Zagregowany efekty tych czynników przyczynił się do zwiększenia wydajności wychwytywania litu. Badanie HCDI ekstrakcji litu prowadzono przy użyciu trybu stałego prądu (CC) i trybu stałego napięcia (CV). Wykorzystując nowatorską konfigurację HCDI - obejmującą tryby stałego prądu (CC), zerowego ładowania (ZC) i prądu wstecznego (RCC) - w badaniu osiągnięto wysoką wydajność ekstrakcji litu wynoszącą ponad 76% z roztworów wieloskładnikowych.

W kolejnych dwóch pracach badano efektywności konwersji energii pochodzącej z kontaktu dwóch cieczy o różnym zasoleniu - proces pojemnościowego mieszania (ang. Capacitive Mixing – CapMix). 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 artykule [H4] skonstruowano elektrody 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). W porównaniu do zastosowanych membran jonowymiennych oraz elektrod niezmodyfikowanych, miękkie elektrody w systemie CapMix oferowały o 70% i 100% większą produkcję energii.

Efekty pracy systemu CapMix z membranami jonowymiennymi przedstawiono w pracy [H5]. Stwierdzono, że 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.

Oprócz wód naturalnych także zużyte baterie litowe stanowią cenne źródło jonów litu oraz innych metali, jak kobalt, nikiel czy mangan. W artykule [H6] przedstawiono efekty chemicznej modyfikacji folii polimerowych przeprowadzonej w celu otrzymania kilku rodzajów membran selektywnych wobec kationów kobaltu. Stwierdzono, że obecność 8-hydroksychinoliny znacząco zwiększa selektywność badanych membran. Przedstawione w tej pracy membrany PAN-5C8Q wykazały doskonałe właściwości elektrodialitycznego oddzielania kobaltu od litu

i niklu z 91% usunięciem Co i współczynnikami separacji Co/Li i Co/Ni na poziomie odpowiednio 5,6 i 16,1.

W pracy [H7] do uzyskania selektywnych membran użyto poli(chlorek winylu) (PCW). 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. Stwierdzono, że membrany otrzymane na drodze naszczepiania 5C8Q wykazywały wyjątkową selektywność w transporcie kationów kobaltu w stosunku do kationów litu, a stopień odzysku wyniósł 58% w ciągu 1 godziny. Membrany te wykazały dobrą odporność podczas testów w ekstremalnych warunkach pH, co podkreśla ich przydatność do odsalania złożonych mieszanin odpadów przemysłowych.

Praca [H8] przedstawia badania 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 (Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}) i jonach metali alkalicznych (Li^{+} , Mg^{2+}). Roztwory jednoskładnikowe potwierdziły selektywność membrany, szczególnie faworyzując Co^{2+} ze względu na tworzenie kompleksu wodnego z HQ. Badania procesu elektrodializy wykazały, że równania Nernsta-Plancka dobrze odzwierciedlają transport jonów kobaltu przez membranę chelatującą, wskazując na elektrodyfuzję napędzaną przez specyficzne interakcje ze środkiem chelatującym.

W artykule [H9] opisano badania dotyczące 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. 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 ze szczepionymi grupami 5C8Q. Wykorzystując różnice gradientu zasolenia między roztworami o niskim stężeniu (LC) i wysokim stężeniu (HC) w stosie RED, generowane jest napięcie obwodu otwartego (OCV), umożliwiającego odbiór energii. Maksymalna konwersja energii osiągnęła poziom $0,44 \text{ W/m}^2$ przy sprawności 45,5%. Uzyskane współczynniki separacji (β)

wskazują na wysoką selektywność dla kobaltu ($\beta_{Co} = 0,80$) w porównaniu do litu ($\beta_{Li} = 0,14$) i niklu ($\beta_{Ni} = 0,06$), podkreślając skuteczny odzysk kationów kobaltu. Przeprowadzone badania wykazały, że istnieje możliwość jednoczesnej produkcji energii i odzyskiwania zasobów z odpadów akumulatorowych, co daje potencjalne rozwiązanie bezodpadowe w strategiach gospodarki odpadami.

Za najważniejsze osiągnięcia naukowe habilitantka wskazała następujące grupy zagadnień:

A) Procesy hybrydowej pojemnościowej dejonizacji z wykorzystaniem nowych materiałów sorbujących, koncentrujące się na różnicach w sorpcji kationów, w szczególności jonów Li^+ ;

-) Opracowanie sorbentu litowo-manganowo-żelazowego jako materiału katodowego, służącego do selektywnego wychwytu kationów litu.

-) Opracowanie składu elektrod do zastosowania w pojemnościowej dejonizacji oraz hybrydowej pojemnościowej dejonizacji.

-) Wyjaśnienie zjawiska selektywnego rozdziału kationów litu i magnezu na drodze hybrydowej pojemnościowej dejonizacji.

B) 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.

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

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

-) Opracowanie membran kobaltoselektywnych na drodze chemicznej modyfikacji polimerów oraz wprowadzenie czynnika chelatującego w strukturę membrany.

-) Opracowanie metody selektywnego rozdziału kationów metali przejściowych i litu pochodzących z modelowych roztworów poługowniczych ze zużytych baterii litowych.

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

-) Opracowanie unikalnej metody konwersji energii przy jednoczesnym wysokim stopniu odzysku kationów metali przejściowych (kationów kobaltu) o dużej czystości w oparciu o zastosowanie ultraselektywnych membran.

-) Wyjaśnienie zjawiska jednoczesnej selektywnej separacji kationów metali wraz z konwersją energii.

Podsumowując można stwierdzić, że przedstawiony zbiór prac przedstawia jednolity materiał opisujący interesujące autorskie koncepcje badawcze dotyczące procesów elektromembranowych. Habilitantka wykazała zalety aplikacyjne tych procesów, zwłaszcza w zakresie rozwijanej obecnie elektromobilności oraz pozyskiwania zielonej energii. Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że wnoszą one istotny wkład w rozwój badanego zagadnienia.

Ocena pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W wykazie dorobku publikacyjnego (załącznik 4) Kandydatka oprócz cyklu H1-H9, zamieściła listę 4 rozdziałów w monografiach i 12 artykułów opublikowanych przed doktoratem oraz 10 artykułów i 1 rozdział w monografii opublikowanych po doktoracie. Sumaryczna wartość IF w dniu publikacji wynosiła 151,8. Całkowita liczba cytowań, bez autocytowań (na dzień 19.08.2024r.) wynosiła 400 w bazie Web of Science. Indeks Hirscha (Web of Science) wynosił 15. Aktywnie uczestniczyła także w licznych konferencjach naukowych: 13 przed doktoratem i 8 po doktoracie (ponad połowa to wykłady). Ponadto, pracowała w Komitecie organizacyjnym 3 konferencji. Są to wyniki wskazujące z jednej strony na wysoką aktywność naukową Kandydatki, a z drugiej pokazujące, że jej prace są doceniane w środowisku naukowym. Wyrazem tego jest także zlecenie jej recenzji artykułów (70) przez redakcje wiodących zagranicznych czasopism (18). Sama także była Edytorem gościnnym dwóch wydań specjalnych: w Membranes oraz Journal of Water and Process Engineering.

Na podkreślenie zasługuje fakt uczestnictwa w 6 projektach badawczych, zarówno krajowych oraz międzynarodowych. Podjęła także z sukcesem starania o pozyskanie środków na badania. Była kierownikiem projektu w konkursie Preludium 13, a obecnie kieruje projektem Sonata 18 (NCN).

Przedstawione w załącznikach dane wskazują również na aktywną działalność organizacyjną i dydaktyczną, zarówno z krajowymi jak i zagranicznymi studentami. Przedstawiono także przykłady współpracy z otoczeniem przemysłowym oraz posiada dwa zgłoszenia patentowe. Podsumowując można stwierdzić, że Kandydatka jest bardzo aktywnym i efektywnym pracownikiem Politechniki Wrocławskiej.

Wniosek końcowy

Analiza autoreferatu oraz prac stanowiących cykl jednotematyczny stanowiący osiągnięcie naukowe „Systemy elektromembranowe do frakcjonowania jonów metali wraz z możliwością odzysku energii na przykładzie kationów metali” pozwala na stwierdzenie, że dr

inż. Anna Siekierka jest doświadczonym naukowcem i potrafi wykorzystywać zdobyte doświadczenie w samodzielnej pracy badawczej.

Stwierdzam, że osiągnięcie naukowe „Systemy elektromembranowe do frakcjonowania jonów metali wraz z możliwością odzysku energii na przykładzie kationów metali” spełnia wymagania formalne stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego, określone w art. 219 – warunki nadania stopnia doktora habilitowanego ust.1 pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Wniosuję o nadanie dr inż. Annie Siekierka stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Marek Bytański', is located in the lower right quadrant of the page.