

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Anny Siekierki

pt.: Metoda pojemnościowej dejonizacji do selektywnego
wydzielania soli litu z roztworów wodnych

wykonanej w Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej
pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marka Bryjaka

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Siekierki o wymienionym wyżej tytule jest bardzo istotna z praktycznego punktu widzenia. Obecnie istnieje bowiem duże zapotrzebowanie na lit w związku jego wykorzystaniem w różnego rodzaju ogniwach galwanicznych. W związku z tym, że lit ma najniższy potencjał standardowy, a po wodorze i helu jest najlżejszym pierwiastkiem, takie ogniwa cechują się wysoką gęstością energii, co znacznie poszerza zakres ich aplikacji. Z uwagi na dużą reaktywność lit występuje jedynie w postaci związków chemicznych, a z powodu dobrej ich rozpuszczalności duża część litu w postaci jonowej znajduje się w wodach zasolonych (solanki, wody morskie, geotermalne i in.). Stąd podjęcie takiego tematu przez Doktorantkę było jak najbardziej uzasadnione.

Rozprawa ma układ typowy – wprowadzenie (rozd. 1), poprzedzone listą stosowanych symboli i skrótów, dalej opis literaturowy podstawowych komponentów badanego układu (związki litu, adsorbenty spinelowe do selektywnej adsorpcji jonów litu, pojemnościowa dejonizacja wraz z jej modyfikacjami) (rozd. 2), cel pracy i hipotezy badawcze (rozd. 3), a następnie część eksperymentalna (rozd. 4), omówienie wyników i wnioski (rozd. 5-7). Pracę kończy spis literatury obejmujący 192 pozycje. Praca liczy łącznie 187 stron.

Badana przez Doktorantkę podstawowa komórka dejonizacji pojemnościowej składała się pary elektrod, pomiędzy którymi przepływał roztwór zasilający. Anoda zbudowana była z węgla aktywnego i oddzielona od roztworu membraną anionowymienną, katodą – adsorbent litowo-manganowy. Należy podkreślić, że dejonizacja oparta na takim układzie, zwana „Hybrydową pojemnościową dejonizacją” (Hybrid capacitive deionization), jest nową techniką, zaproponowaną kilka lat temu przez Lee et al. (Energy Environ. Sci., 2014, 7, 3683; w tej pracy wykorzystano $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ jako adsorbent do odsalania roztworów NaCl). W swoim układzie Doktorantka zastosowała szereg otrzymanych przez siebie adsorbentów

litowo-manganowych z domieszką ditlenku tytanu, o różnym stosunku molowym Li:Mn:Ti, przy dwóch różnych temperaturach spiekania. Badania takiego układu pod kątem odzysku soli litu do tej pory nie były prowadzone. Doktorantka otrzymała też samodzielnie nowe membrany anionowymienne poprzez uformowanie błon z PVC i PVDF, a następnie ich modyfikację aminami alifatycznymi etylenodiaminą (EDA) i dietylenotriaminą (DETA). Wszystkie uzyskane przez siebie materiały (adsorbenty, membrany) zostały scharakteryzowane pod względem fizykochemicznym. Należy tu zaznaczyć, że adsorbenty Doktorantki odznaczały się bardzo wysoką ogólną adsorpcją (> 800 mg/g) – ponad $6\times$ wyższą w porównaniu do danych literaturowych.

W procesie dejonizacji Doktorantka badała wpływ:

- rodzaju adsorbenta,
- obecności i rodzaju membrany anionowymiennej (oprócz 4 własnych membran Doktorantka uwzględniła w swoich badaniach również membranę komercyjną AMX),
- rodzaju roztworu zasilającego (modelowe roztwory jednoskładnikowe o stęż. 10 mM: LiCl, NaCl, KCl, wody geotermalne z 3 różnych źródeł o prównywalnej zawartości substancji rozpuszczonych i stężeniu Li ok. 2 mM).

Ponadto zbadała stabilność układu wykonując 20 powtórzeń procesu. Tu na podstawie badań elektrochemicznych (elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna) Doktorantka wykryła tworzenie się pasywnej warstwy SEI (solid electrolyte interface), czyli warstwy soli na powierzchni selektywnej elektrody. Natomiast nie stwierdziła wystąpienia zjawiska foulingu, czy też osadzania się soli trudno rozpuszczalnych na membranie.

Wyznaczyła też stopień odzysku litu w zależności od liczby recyrkulacji (3).

Podkreślić należy zaproponowany przez Doktorantkę ciekawy sposób prowadzenia desorpcji, a mianowicie rozbić tego etapu na dwie składowe różniące się czasem trwania oraz tzw. trybem elektrycznym, czyli prowadzeniem desorpcji przy przyłożonym, bądź nie, napięciu; oczywiście napięcie to było odwrotne do stosowanego podczas adsorpcji. Stwierdziła, że najbardziej wydajnym jest tryb prowadzenia desorpcji: pierwszy etap, krótszy, bez napięcia, drugi etap, dłuższy, z napięciem. Okazało się, że taki sposób prowadzenia procesu umożliwił zwiększenie jego selektywności względem odzysku soli litu.

Charakteryzując procesy zachodzące w swoich adsorbentach Doktorantka wykazała, że o adsorpcji kationów decyduje „*mechanizm reakcji faradajowskich*”, czyli wiązanie kationu przez adsorbent z jednoczesnym zmniejszeniem stopnia utlenienia manganu. Natomiast adsorpcja w podwójnej warstwie elektrycznej adsorbenta ma mniejsze znaczenie.

Wnioski dotyczące rodzaju adsorbenta LMTO nie są jednak zbyt szczegółowo sformułowane – Doktorantka jedynie stwierdza (str. 170):

„Otrzymany adsorbent litowo-manganowo-tytanowy o określonej strukturze i właściwościach chemicznych wykazuje selektywne zachowanie względem soli litu w porównaniu z solami sodu i potasu.”

Na str. 166 można znaleźć bardziej szczegółowe stwierdzenia: *„Podczas oceny materiałów adsorpcyjnych ze zmiennym stosunkiem molowym Li:Mn:Ti stwierdzono, że najwyższą pojemność adsorpcyjną wykazał materiał gdzie stosunek Li:Mn wynosił 1:3. Osiągnął on również najniższe wartości poboru energii a także ponad 90% wydajność prądową.”*, ale na str. 168 czytamy: *„Rodzaj użytego materiału adsorpcyjnego nie wpływa na wartość pojemności adsorpcyjnej, jak również na szybkości adsorpcji i desorpcji oraz ma niewielki wpływ na wskaźniki energetyczne”*. Oba stwierdzenia są sprzeczne względem siebie – o co chodzi?

Przechodząc do membran anionowymiennych pojawia się parę następujących pytań.

1. Formowanie membrany opartej na PVDF: czy EDA i DETA są w jakiś sposób związane z PVDF? Z opisu otrzymywania tych membran (str. 62) wynika, że nie.
2. Dlaczego właśnie HCl wybrano do charakterystyki dyfuzyjnej, a nie soli litu i innych kationów?
3. Dlaczego nie wyznaczono liczby przenoszenia innych kationów, w tym Li^+ ? Dobrze byłoby dowiedzieć się, czy te membrany lepiej przenoszą jony litu niż inne kationy, czy też nie.
4. Skąd termin „przewodnictwo protonowe”? Generalnie, w membranach anionowymiennych przeciwjonem jest anion, który w roztworach rozcieńczonych decyduje o przewodnictwie membrany. Skąd zatem „protonowe”?

Ponadto w przypadku działania tych membran można znaleźć stwierdzenia niejednoznaczne (str. 119 i 149 lub 167 i 168):

na str. 167 Doktorantka stwierdza, że zastosowanie membran anionowymiennych spowodowało istotny wzrost wydajności desorpcji (bez membrany – 20%, z własnymi membranami PVDF-EDA i PVDF-DETA – 70-80%, ale z membraną komercyjną AMX-408 już tylko 40%, natomiast na str. 168 pisze: *„Poprzez zastosowanie różnych membran anionowymiennych nie stwierdzono znacznych różnic w wartościach pojemności adsorpcyjnej czy w wydajnościach desorpcyjnych.”* Skąd te różnice w stwierdzeniach? Ponieważ jednak te różnice są, to pojawia się drugie pytanie: jakie właściwości membrany anionowymiennej decydują o tych różnicach?

W swojej rozprawie Doktorantka przedstawiła szereg wskaźników statycznych, kinetycznych, energetycznych określających proces dejonizacji, w tym: sprawność adsorpcji (SA), pojemność adsorpcyjną (SAC), desorpcyjną (SDC), wydajność desorpcji (WD). Zabrakło mi jednak takich prostych parametrów, jak: stopień zateżenia litu czy stosunek molowy litu do pozostałych kationów przed i po procesie. Pozwoliłyby one na bezpośrednią ocenę proponowanej metody.

Pomimo pozytywnego odbioru, w pracy daje się zauważyć brak dbałości o szczegóły, spowodowany zapewne zbyt dużym pośpiechem – w tekście występują niezbyt precyzyjnie lub niepoprawnie sformułowane zdania, np.: „Zgodnie z podziałem możliwych reakcji i efektów elektrochemicznych materiał elektrodowy można rozróżnić na typy niefaradajowskie i faradajowskie.” (str. 42). Doktorantka nadużywa wyrazu „wartość”, np. „monitorowano ... wartości pH”, „kontrola wartości pH”, (str. 115), nie wszędzie prawidłowo stosowane są przypadki czy interpunkcja.

Podsumowując, pomimo uwag krytycznych uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Anny Siekierki stanowi liczący się wkład w problematykę odzysku soli litu z wód zasolonych i zawiera istotne elementy nowości naukowej. Praca wskazuje na dobre opanowanie przez Autorkę niezbędnego zakresu wiedzy chemicznej, potwierdza umiejętność posługiwania się zaawansowanymi technikami elektrochemicznymi oraz w pełni spełnia wymogi ustawowe. Uważam, że pomimo wielu niedociągnięć praca ze względu na nowe, ciekawe rozwiązania i bogaty materiał doświadczalny zasługuje na wyróżnienie.

W oparciu o powyższą ocenę przedkładam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Anny Siekierki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Stanisław Koter

Toruń, 10.06.2019 r.

Załącznik:

- szczegółowa lista uwag do rozprawy

Szczegółowe uwagi do pracy doktorskiej mgr inż. Anny Siekierki

(w uwagach pomijam błędy interpunkcyjne i gramatyczne)

recenzent: prof. dr hab. Stanisław Koter

Wykaz symboli i akronimów:

- jednostki piszemy czcionką normalną, a nie kursywą;
- „[j.u.]” – brak wyjaśnienia;
- „M – masa molowa soli [mol/dm³]” - ??
- „p – całkowita objętość porów [cm³/g]” czy V? – właściwa objętość porów;
- „Vcałkowite – całkowita objętość porów [cm³/g @STP]” – co oznacza „@STP” ?
- „VDR – objętość mikroporów ...” – właściwa objętość mikroporów ...;
- „V_T – całkowita objętość porów w materiale porowatym [cm³/g]” – w r.(11,13) V_T = RT/F. W r.(13) jest błąd – powinno być dzielenie przez VT, a nie mnożenie, o ile różnice potencjałów są bezwymiarowe; taki błąd, zapewne edytorski, jest w pracy Biesheuvel et al., J Solid State Electrochem (2014) 18:1365–1376; jeśli różnice potencjałów po prawej stronie r.(13) mają wymiar (V, tak można sądzić po r.(8), w którym z kolei czegoś brak), to V_T należy usunąć.
- „zi - wartościowość jonu” – liczba ładunkowa jonu;
- „δ – parametr opisujący efektywną grubość warstwy Sterna do liczy Debye’a” – ??
- „ε – parametr opisujący zależność liczy Debye’a do współczynnika materiałowego” – ??
- „λD – odległość Debaye’a” – długość Debye’a, jednostka?
- SA – brak wzoru w tekście;

Tekst

str. 27: „Aktywnym sitem molekularnym w LiMn₂O₄ jest MnO₂·0,5H₂O, które w badaniach z zastosowaniem roztworów wieloskładnikowych charakteryzowało się współczynnikiem podziału (Kd) wynoszącym 7917,49 cm³/g...” – proszę wyjaśnić, z czego bierze się ta jednostka Kd.

str. 31: Rys. 3 „W płaszczyźnie pionowej diagramu znajdują się zmiany wartościowości atomu manganu bez zaznaczenia protonów. Płaszczyzna pozioma opisuje stosunek molowy..” – płaszczyzny poziome i pionowe na dwuwymiarowej kartce?? A dlaczego LiMn₂O₃ znajduje się między Z_{Mn} = 3 i 4?

str. 33: „Wang ... [37] zdecydował się na modyfikację spinelu litowo-tytanowego tritlenkiem żelaza (III) poprzez syntezę w stanie stałym ...” – modyfikacja poprzez syntezę? jaką?

str. 36: „idee „elektrochemicznych parametrów cykli pompowania elektrochemicznego” jako skuteczną metodę rozdziału...” – idea parametrów jako metoda rozdziału??

str. 39: „Pomiędzy elektrody jest wprowadzana różnica napięć elektrycznych wskutek czego przepływające cząsteczki pomiędzy elektrodami zostają zjonizowane.” – jakie cząsteczki mogą zostać w takim polu zjonizowane??

str. 41: „Ruch, migracja i kinetyka jonów odnoszą się do różnicy w ruchliwościach jonów” – ??

str. 41: „Jony (jony soli, protony, jony hydroksylowe) są transportowane ... do mikroporów, gdzie następuje kondensacja ładunków i wytworzenie warstw podwójnych” – o jaką kondensację chodzi?

str. 42: „elektroliza wody jest procesem rozumianym jako rozkład wody powyżej wartości 1,23 V” – a jeśli przy 1.23 V lub poniżej to nie?

str. 43, Rysunek 6. Modele podwójnej warstwy elektrycznej...: niepoprawnie narysowana linia potencjału elektr.; na którym rysunku i dlaczego?

str. 44, r.(4): „wyrażenie różnicy potencjałów jest podane za pomocą równania Poissona:” – w r.(4) nie ma różnicy, tylko ...

str. 45: „cosinusowa funkcja w równaniu 5” – to cosinus hiperboliczny.

str. 45: „Potencjał Donnana jest pojęciem wyprowadzonym z teorii pola elektrycznego Poissona-Boltzmana, która zakłada, że pole elektryczne jest generowane przez lokalną średnią gęstość ładunków przepływających jonów.” – proszę o wyjaśnienie.

str. 46, rys. 7: „jon w otoczce korelacyjnej” – o co chodzi?

str. 46, r.(11): błąd w zapisie r-nia – nie zgadzają się jednostki.

str. 47: „(np. α wynosi 21,7 F/m³mol² przy $C_{St,vol,0} = 200$ MF/m³ [105])” – jednostki się nie zgadzają, gdy podstawimy te wartości do r.(12).

str. 47: „Z kolei ładunek (...) jest określany zależnością (16):” – we wzorze (16) ładunek jest w mianowniku, więc należy to skorygować.

str. 47: ΣF – brak w spisie symboli.

str. 48: „Siły przyciągania zostały opisane za pomocą modeli dipolowych pomiędzy przeciwjonem (ang. counterion) a ładunkiem” – skoro mamy dwa ładunki, to skąd model dipolowy?

str. 49: „Reakcje faradajowskie mogą posiadać korzystny wpływ na wartości pojemności adsorpcyjnej, zwiększając gęstość energetyczną elektrody poprzez połączenie teorii...” – reakcje mają wpływ poprzez połączenie teorii??

str. 49, r(23): jednostki się nie zgadzają; brak JF w spisie symboli.

str. 50: „jako c będzie określone stężenie makroporów,” – ? 2 wiersze dalej mamy „nie dla stężenia soli c,”.

str. 50, r.(26, 27): błąd we wzorach.

str. 50: „charakterystyki powierzchniowej h_p ” – w spisie symboli inna nazwa.

str. 50: „przy czym $\epsilon_{tot} = \epsilon + \epsilon w$ ” – co to w (lub ϵw) ?

str. 50: co to q w r.(28) ? brak na liście symboli.

str. 51: podać odnośnik literaturowy do r.(31-34), w cytowanej pracy [87] ich nie ma.

str. 51: „Równania te pozwalają na kontrolowanie wpływu ładunku dyfuzyjnego na pojemność adsorpcyjną i na reakcje faradajowskie poprzez zmianę parametru δ .” – w jaki sposób możemy zmienić δ ?

str. 51: „Należy zauważyć, że w równaniach (27) i (33) stężenie oraz ładunek są zależne od parametru ε , opisującego zależność liczby Debye’a od współczynnika materiałowego h_p .” – zgodnie z def. ε , podaną pod r.(26), $\varepsilon = \lambda D/h_p$ – nie ma tu żadnej zależności między λD a h_p . A poza tym, jaka mogłaby być zależność pomiędzy λD a h_p ?

str. 57, Tab. 7: brak wyjaśnienia niektórych właściwości.

str. 60: „Adsorbenty litowo-manganowe z domieszkami ditlenku tytanu otrzymywano w reakcji w stanie stałym” – jakie substraty?

str. 63, r.(35): jeśli „B to wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do (hkl)”, to co to jest τ ? Wg spisu symboli też rozmiar ziarna kryształu, czy aby na pewno?

str. 63: „Metoda oparta na BET (...) została zastosowana do obliczenia specyficznej powierzchni właściwej z danych adsorpcyjnych przy p/p_0 wynoszącym od 0 do 1.” – brak objaśnienia p_0 ; w jakim zakresie p/p_0 linearyzowano izotermę BET? od 0 do 1?

„Całkowita objętość porów została oszacowana na podstawie ilości zaadsorbowanego azotu w punkcie $p/p_0 = 0,95$ ” – a dlaczego nie w punkcie $p/p_0 = 1$?

str. 63: „Na podstawie otrzymanych zdjęć SEM wykonano analizę ziaren wraz z dystrybucją ich rozmiarów za pomocą programu ImageJ.” – jak dużą powierzchnię analizowano?

str. 64: „...całkowita energia swobodna (γ) wraz z zasadowymi (γ_b) i kwasowymi (γ_a) komponentami, które zostały obliczone za pomocą uśrednionego protokołu harmonicznego. Natomiast składnik polarny (γ_{pol}) obliczono z zależności (36).” – wyjaśnić lub podać odnośnik.

str. 66: „Przewodność protonowa membran anionowymiennych została wyznaczona ..” – protonowa ?? W jakiej formie była membrana anionowymienna ?

str. 67: wzór (40) (obl. ZIEC) jest błędny.

str. 68: „4.5.6. Dializa dyfuzyjna” – to nie dializa, tylko zwykła dyfuzja. Dlaczego wybrano HCl? Jak wyznaczano cDD?

str. 73: „w obecności jonów chromiankowych.” – ??

str. 73, wzór (42): co to jest W?

str. 74: „Wskaźniki te są obliczane jako całkowita zależność natężenia prądu od czasu ładowania lub rozładowania” – we wzorach (47, 48) nie ma całek z natężenia, tylko z różnicy stężeń (??). W obu wzorach nie zgadzają się jednostki po lewej i prawej stronie.

str. 75: „jest gęstość energii układu wyrażona w Wh na gram zaadsorbowanej lub zdesorbowanej soli:” – prawa strona wzoru (51) ma jednostkę:

$C \cdot V / (\text{mg}/\text{dm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{dm}^3) = J / (\text{mg} \cdot \text{s}) = W / \text{mg}$, która jakościowo różni się od lewej ($W \cdot \text{s} / \text{mg}$ lub $W \cdot \text{h} / \text{g}$ – przelicznik s-h, mg-g nie jest tu w tej chwili istotny).

str. 76: Co oznaczają krzywe na rys. 11 oraz 14, 19, 23? Nie pokrywają się ze słupkami.

str. 78: „Całkowitą objętość mikro i mezoporów oszacowano na podstawie zaadsorbowanego

str. 78: „Dla wszystkich adsorbentów z różną zawartością ditlenku tytanu zidentyfikowano izotermę typu II z pętlą histerezy. Taki typ izoterm charakteryzuje wielowarstwową adsorpcję fizyczną właściwą dla materiałów mikroporowatych o szczelinowym kształcie porów [144].” Zgodnie z Tab. 11 udział obj. porów o rozmiarze mikroporowatym ($L_0 < 2$ nm) wynosi od $0.008/0.115 = 0.07$ do $0.027/0.081 = 0.33$. Zatem czy to na pewno materiały mikroporowate?

str. 78: „Rozkład wielkości porów jest przedstawiony na rysunku 13A. Z zaprezentowanych badań wynika, że przeważający rozmiar porów dla wszystkich otrzymanych adsorbentów zawierał się w granicach 1-2 nm. Potwierdzają to również obliczone wartości z równania BET przedstawione w tabeli 11. Wymiar porów zmieniał się w wymienionych granicach,..” – na rys. 13A mamy L_0 w zakresie od poniżej 1 nm do 20 nm – więcej jest tu mezoporów niż mikroporów. Jak liczone L_0 z BET?

str. 81, tab. 13: jaki błąd std.? Z tych danych wynika zal. skokowa: dla 5-20% mamy praktycznie te same wartości różne od 0%. W tekście lub w tytule tabeli należy podać, co oznaczają poszczególne wielkości.

str. 85, rys. 16: oś Y „(cm³/g STP)” – „g STP”??

str. 89: „Energia powierzchniowa dla adsorbentów z różnym stosunkiem molowym Li:Mn:Ti została wyznaczona za pomocą pomiaru kąta zwilżania.” – jak?

str. 89: „Zaobserwowano również prawie dwukrotne zmniejszenie się udziału składnika kwasowo-zasadowego dla P500-Li1:Mn0.75:Ti0.15 w porównaniu z P500-Li1:Mn3:Ti0.15. Zatem zmiana udziału manganu w przygotowanych materiałach adsorpcyjnych nieznacznie wpływa na zmianę energii powierzchniowej i powoduje zmniejszenie udziału składnika kwasowo-zasadowego o 90% dla P500-Li1:Mn0.75:Ti0.15.” - ?? najpierw dwukrotne, a potem o 90% ??

str. 93, rys. 22: brak opisu A, B.

str. 99: „Dla zmodyfikowanych membran PCW wartość JDD wzrosła o rząd wielkości, podczas gdy dla zmodyfikowanych membran PVDF o dwa rzędy.” – trudno powiedzieć o ile, skoro dla niezmod. membran JDD = 0.

str. 100, Tab.22: wyjaśnić γ_D i γ_P – brak na liście symboli.

str. 101: „5.2.5. Przewodnictwo protonowe” – jak poprzednio – w jakiej formie były te membrany?

str. 101: Jak technicznie zrealizowano pomiar wzdłuż mby?

str. 102: „Adsorbenty otrzymane z materiałów litowomanganowych z domieszkami ditlenku tytanu powinny zapewnić wysoką selektywność w stosunku do jonów litu, natomiast membrana anionowymienna spełnia funkcję blokady w procesie desorpcji.” o jaką blokadę chodzi? anion/kation, czy coś więcej?

str. 103: „Transport poprzez membrany anionowymienne można wyjaśnić za pomocą zmodyfikowanej teorii dyfuzji Donnana,” – na czym ona polega?

str. 103: „Membrany anionowymienne spełniają istotną rolę w procesie desorpcji, zapewniając jak najwyższy jej stopień.” – wyjaśnić.

str. 109: „Właściwości adsorpcyjne nie wykazują tendencji liniowej i nie wzrastają symetrycznie wraz ze zwiększającym się stosunkiem Li:Mn:Ti.” – „symetrycznie”? „ze zwiększającym się stosunkiem Li:Mn:Ti” – o który konkretnie chodzi?

str. 110: „Zatem im niższy stosunek Li:Mn, tym proces adsorpcji LiCl jest mniej wydajny energetycznie w przeliczeniu na mg/J zaadsorbowanej soli. Tendencja ta może uchodzić za liniową.” – na jakiej podstawie to stwierdzenie?

str. 112: „Natomiast wydajność prądowa nie jest skorelowana ze zmieniającym się stosunkiem Li:Mn:Ti. Jej wielkość zależna jest tylko od wartości SAC.” – a SAC nie zależy od stosunku Li:Mn:Ti ?

str. 115 oraz 138: „ $(C + H_2O \leftrightarrow CO_2(g) + 4H^+ + 4e^-)$ ” – brak stechiometrii.

str. 119: „różnice w uzyskanych wartościach SDC pomiędzy AMX-408 a analizowanymi membranami zmieniała się od 210% w przypadku P500-Ti5 (rysunek 37C) do 127% w przypadku P900-Ti5-1h (rysunek 37D).” – wyjaśnić, skąd aż taka różnica.

str. 119: „w procesie desorpcji, gdzie pobór mocy zmieniał się od 33 W/g dla PVDF-EDA do 400 W/g dla procesu z membraną AMX-408 (rysunek 38B).” – wyjaśnić tę różnicę.

str. 123: „Membrany anionowymienne wspomagają proces adsorpcji zwiększając pojemność adsorpcyjną w porównaniu do układów pozbawionych membran. Korzystne efekty były również obserwowane przy szybkości adsorpcji, wyrażonej parametrem ASAR. W tym przypadku odnotowano wzrost wartości o 50%. Zatem najważniejszą funkcją membran anionowymiennych w procesie HCDI jest wspomaganie procesu desorpcji...” – „desorpcji” czy „adsorpcji”?

str. 124, rys.40: niejasny podpis.

str. 125: „Różnice w wartościach pH dla membran anionowymiennych nie przekraczały 0,1 jednostki, co jest wartością kilkukrotnie niższa niż dla układów pozbawionych AEM (rysunek 36A i 36B). Zatem użycie membran anionowymiennych bezpośrednio oddziałuje na zmianę profilu akumulacji jonów podczas adsorpcji.” – w pierwszym zdaniu była mowa o pH, a w drugim – o jonach. Wyjaśnić związek.

str. 125: „Membrana wprowadzona do układu HCDI zmieniła profil adsorpcji i desorpcji jonów. Zapobiegła również występowaniu negatywnego efektu wzrostu lub spadku wartości pH, a w konsekwencji również wystąpieniu reakcji elektrolizy wody, ...” – co to jest „profil jonów”? W jaki sposób membrana zapobiegła zmianie pH?

str. 126: „zastosowano równanie Nernsta-Plancka (równanie 30) w celu wyznaczenia różnicy strumieni oraz pojemności adsorpcyjnej w funkcji czasu (równanie 32).” – wyjaśnić jak.

str. 127: „akumulacja jonów w warstwach EDL przebiegała w stopniu marginalnym na rzecz reakcji faradajowskich opisanych modelem Nernsta-Plancka.” – wyjaśnić: „reakcje faradajowskie opisane modelem Nernsta-Plancka”.

str. 128: „. We wspomnianym przypadku korelacja dla modelu Faradaya zawiera się w granicach od 6,3% do 23,8% względem danych eksperymentalnych.” – jak ta korelacja jest liczona? Analogiczne pytanie do str. 129.

str. 128: „W przypadku rozważań nad mechanizmem adsorpcji w układzie zawierającym membranę anionowymienną należy wziąć pod uwagę dodatkowy potencjał elektrostatyczny powodujący zmianę drogi, którą pokonują jony z roztworu przepływającego do powierzchni materiału sorbującego.” – wyjaśnić, o jaką zmianę drogi chodzi.

str. 128: „Pomimo obecności dodatkowego potencjału elektrostatycznego, który jest siłą napędową ruchu jonów” – potencjał nie jest siłą napędową, tylko co ?

str. 129: „Przy stężeniu 170 mg/dm³ na powierzchni membrany wytworzyła się warstwa Sterna o maksymalnej pojemności.” – z czego wynika to stwierdzenie?

str. 129: „Wzrost stężenia soli nie spowodował wzrostu występowania efektu podwójnej warstwy elektrycznej.” – na czym polega ten efekt?

str. 132: „Kinetyki adsorpcji i desorpcji wykazują zbliżone wartości, wynosząc odpowiednio 1,42 mg/g·s⁻¹ i 1,15 mg/g·s⁻¹. (wartości ASAD, DSAR)” – jak liczone? gdzie dane/wykresy?

str. 134, rys. 44: „Tryb stałoprądowy z symetrycznym odwróceniem polaryzacji elektrod o wartości $U = 1,0 \text{ V}$ ” – na wykresie zmiany napięcia od 0.25 do 2 V. Jak się ma jedno do drugiego?

str. 137: „transport masy podczas pierwszej desorpcji był kontrolowany spontanicznie,” – czyli niekontrolowany??

str. 137: „Proces adsorpcji w obu przypadkach nie wykazywał widocznych różnic w wartościach pH i przewodności roztworów cyrkulujących.” – chodzi o zmianę przed/po procesie adsorpcji?

str. 142: „Bazując na zaprezentowanych wynikach można stwierdzić, że za pomocą zmodyfikowanego procesu HC DI jest możliwe selektywne przeniesienie jonów litu do osobnego roztworu z wydajnością ponad trzykrotnie większą niż inne jony” – określić, czy całościowo (D1+D2), czy po D1, czy po D2.

str. 160, rys. 56:

„(A) krzywe trzech cykli cyklicznej woltamperometrii” – skoro krzywe woltamperometryczne, to na osi Y powinno być natężenie prądu, a nie C [F/g].

„(B) wykres Nyquista” – z jakiego modelu uzyskano krzywą?

str. 160: „Luther wraz ze współpracownikami [184]” – to pozycja jednoautorska. I dalej: „stwierdzili, że mangan można utlenić za pomocą przeniesienia jednego elektronu, co pozwala na tworzenie rozpuszczalnych kompleksów.” – mangan na zerowym st. utlenienia?? Luther takiego przypadku nie rozważał, tylko Mn(II), Mn(III) i Mn(IV).

str. 160: „Reakcja konwersji zachodząca przy potencjale 2,0 V została przypisana przejściu MnO/Mn₃O₄.” – jak to zostało zidentyfikowane?

str. 161: „Obecność warstwy SEI tłumaczy spadek pojemności materiału LMTO o 30%, a także degradację reakcji anodowej” – o jaką „degradację reakcji” chodzi?

str. 161/2: „Szczyt osiągnięty przy 2,0 V podczas pierwszego i drugiego cyklu potwierdza zjawisko wymiany dla LMTO, lecz nie wyjaśnia procesu desorpcji.” - na rys. 56A słabo to widoczne. Rozwinąć myśl "potwierdza zjawisko wymiany".

str. 162 i spis treści: tytuł rozdziału 5.6. „Generowanie i magazynowanie energii – perspektywa aplikacyjna” – jest to zbyt szeroki temat, by go tu dyskutować; należałoby zawęzić tytuł do np. "Odzysk energii elektrycznej w procesie HC DI".

str. 166: „Do wyrażenia pojemności adsorpcyjnej od czasu zastosowano zmodyfikowany wykres Ragone'a.” – na żadnym z tych wykresów (rys. 30, 31, 37-39, 47) nie ma osi czasu; zatem o co chodzi w tym stwierdzeniu?