

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia  
Instytut Technologii Chemicznej  
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

Szczecin, 3 czerwca 2019 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Siekierki  
pt. „Metoda pojemnościowej dejonizacji do selektywnego wydzielania soli litu z roztworów  
wodnych”  
(promotor: prof. dr hab. inż. Marek Bryjak)

Lit i jego związki znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Znaczenie tego pierwiastka jest szczególnie istotne w kontekście ogniw litowych i akumulatorów litowo-jonowych, stosowanych w urządzeniach elektronicznych, elektronarzędziach czy samochodach elektrycznych lub hybrydowych. Przewiduje się, że światowy rynek soli litu osiągnie w 2020 roku wartość 30 mld USD. Wobec wciąż rosnącego zapotrzebowania na lit, wynikającego z rozwoju przemysłu elektronicznego, ważnym problemem staje się zapewnienie dostępności tego surowca. Zasoby litu obejmują zarówno źródła pochodzenia antropogenicznego, związane głównie z recyklingiem odpadów elektronicznych, jak i źródła naturalne. Wśród tych ostatnich na szczególną uwagę zasługują wody morskie, słone jeziora oraz wody geotermalne. Przedstawiona do recenzji dysertacja doskonale wpisuje się w powyższą problematykę. Tematyka podjęta przez Doktorantkę, dotycząca zastosowania hybrydowej pojemnościowej dejonizacji do wydzielania związków litu z jego wodnych roztworów jest nowatorska, a rozprawa jest ważna nie tylko z naukowego, ale także aplikacyjnego punktu widzenia.

Praca doktorska była realizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Marka Bryjaka.

Dysertacja jest bardzo obszerna, obejmuje 187 stron, zawiera 58 rysunków, 28 tabel oraz 192 pozycje literaturowe. Rozprawa ma klasyczny układ, tzn. została podzielona na dwie części: literaturową i doświadczalną. Na początku pracy znajduje się lista publikacji Doktorantki, z zaznaczeniem tych związanych z rozprawą. Następnie zamieszczono wykazy symboli i akronimów. Część literaturowa składa się z krótkiego wprowadzenia do tematu dysertacji i jednego rozdziału, złożonego z 4 podrozdziałów zawierających przegląd literatury przedmiotu. W dalszej części pracy zamieszczono cel i hipotezy badawcze. Na część doświadczalną składają się zakres i metodyka badań oraz wyniki i ich dyskusja. Rozprawę zamykają rozdziały z podsumowaniem badań i wnioskami oraz spis literatury. W pracy nie zamieszczono spisów rysunków i tabel, ani streszczeń w języku polskim i angielskim.

W części literaturowej rozprawy Doktorantka odnosi się do publikacji pochodzących w większości z ostatnich kilku lat, co potwierdza aktualność podjętej tematyki badawczej.

W kolejnych podrozdziałach Doktorantka omówiła właściwości, występowanie i zastosowanie związków litu oraz metody ich pozyskiwania w odniesieniu do energochłonności technologii. Następnie przedstawiła adsorbenty spinelowe wykorzystywane do selektywnej adsorpcji jonów litu. Kolejny podrozdział obejmuje tematykę pojemnościowej dejonizacji (CDI) i odnosi się m.in. do konstrukcji podstawowej komórki CDI, zasady procesu, modeli teoretycznych adsorpcji i desorpcji oraz materiałów elektrodowych. Ostatni rozdział przedstawia modyfikacje pojemnościowej dejonizacji.

Przegląd literatury jest bardzo obszerny, jednak brakuje w nim informacji istotnych w kontekście tematyki rozprawy, w szczególności przedstawienia problematyki hybrydowej pojemnościowej dejonizacji (HCDI) na tle literatury przedmiotu. Doktorantka wprowadza temat HCDI dopiero w rozdziale 5.3., znajdującym się w części doświadczalnej, jednak również w nim nie odnosi się do aktualnego stanu wiedzy w kontekście publikacji innych autorów, np. poz. lit. [130], [131], itp. Taki przegląd literatury powinien znaleźć się w rozdziale 2.4., poświęconym modyfikacjom CDI. Pozostałe uwagi dotyczą niespójności lub błędów w przedstawionych w części literaturowej informacjach, m. in.:

1. str. 26: „*W podstawowym ujęciu materiały typu spinel stanowią związki o strukturze  $A_xB_{3-x}O_4$ , gdzie A i B to jedno-, dwu- i trójwartościowe metale (Co, Zn, Ni, Fe, Cu, Mn, Li, P i inne) [56].*” – fosfor nie jest metalem;

2. str. 30: w równaniu (1) powinno być zaznaczone, który jon odnosi się do sorbentu, a który do roztworu – w obecnej postaci równanie jest niezrozumiałe;

3. str. 32-33: rozdział przedstawia informacje na temat dwóch różnych związków tytanu:  $H_2TiO_3$  i  $Li_2TiO_3$ , które zostały błędnie nazwane spinelami. Jest to zaskakujące, biorąc pod uwagę, że na str. 26 Doktorantka przedstawiła prawidłową definicję spinelu oraz odpowiadający jej ogólny wzór  $A_xB_{3-x}O_4$ ;

4. str. 48: „*Powyższa zależność jest spełniona jedynie dla eksperymentów prowadzonych z zastosowaniem zawrotu roztworu cyrkulującego (ang. single-pass), gdzie stężenie początkowe oraz stężenie końcowe roztworu są sobie równe*” – określenia „z zastosowaniem zawrotu roztworu cyrkulującego” i „single pass” nie są tożsame – przedstawiona zależność dotyczy układu „single pass” czyli z jednokrotnym przepływem, a nie z zawrotem;

Część doświadczalną dysertacji otwiera rozdział zatytułowany „Cel pracy i hipotezy badawcze”. Doktorantka jako cel przedstawiła zbadanie możliwości wykorzystania pojemnościowej dejonizacji, prowadzonej w układzie skonstruowanym w ramach pracy, do selektywnego wydzielania soli litu z roztworów wodnych, zarówno modelowych, jak i rzeczywistych, przy zachowaniu jak najwyższego stopnia wydzielenia  $Li^+$  względem innych jonów oraz niskiego zużycia energii. Założyła, że osiągnięcie tak postawionego celu będzie możliwe przy zastosowaniu adsorbentu litowo-manganowego z domieszką  $TiO_2$  (LMTO) jako materiału katodowego oraz membran anionowymiennych jako elementu układu wspomagającego proces desorpcji jonów.

W następnej części rozprawy przedstawiona została metodyka badań. W rozdziale 4.1. Doktorantka zaprezentowała zakres badań, dzieląc przeprowadzone doświadczenia na cztery etapy, obejmujące wytworzenie i charakterystykę adsorbentów i membran anionowymiennych oraz ich zastosowanie do adsorpcji i desorpcji soli z modelowych roztworów jednoskładnikowych lub wód geotermalnych. W kolejnych podrozdziałach zamieszczono wykaz stosowanych odczynników i materiałów oraz metody wytwarzania

materiałów adsorpcyjnych, elektrod i membran. W rozdziałach 4.4. i 4.5. zamieszczono opis metodyki badań fizykochemicznych i elektrochemicznych materiałów adsorpcyjnych oraz membran anionowymiennych. Rozdział 4.6. zawiera opis układu do pojemnościowej dejonizacji oraz hybrydowej pojemnościowej dejonizacji, charakterystykę stosowanych roztworów i metod ich analizy oraz omówienie sposobu wyznaczania parametrów charakteryzujących pracę HCDI, takich jak pojemność adsorpcyjna (SAC) i desorpcyjna (SDC), średnia szybkość adsorpcji (ASAR) i desorpcji (DSAR), znormalizowana wydajność energetyczna podczas adsorpcji (ENAS) i desorpcji (ENDS), wydajność desorpcji (WD), wydajność prądowa ( $\Lambda$ ) i gęstość energii.

Wyniki badań zostały przedstawione w rozdziale 5, składającym się z sześciu podrozdziałów. Podrozdział 5.1. dotyczy charakterystyki materiałów adsorpcyjnych. W pierwszej części omówiono serię adsorbentów litowo-manganowych zawierających od 0 do 20% wag.  $\text{TiO}_2$ , druga część przedstawia adsorbenty wytworzone przy różnym początkowym stosunku molowym Li:Mn:Ti, natomiast w trzeciej części zamieszczono porównanie materiałów otrzymanych w różnych temperaturach spiekania. Doktorantka wykazała, że dodatek  $\text{TiO}_2$  wpływa na morfologię, strukturę porowatą i właściwości elektrochemiczne otrzymanych materiałów, a także na energię powierzchniową wytworzonych z nich elektrod, przy czym nie zaobserwowała zależności między wzrastającą zawartością  $\text{TiO}_2$  a ww. parametrami. Stwierdziła, że najkorzystniej jest stosować  $\text{TiO}_2$  w ilości 5 %wag. Na podstawie analizy wpływu początkowego stosunku Li:Mn:Ti Doktorantka wykazała, że wśród otrzymanych adsorbentów materiałem, który charakteryzował się największą powierzchnią właściwą, największą objętością mikroporów i najmniejszą średnicą porów był adsorbent o stosunku Li:Mn równym 1:3. Natomiast w oparciu o wyniki uzyskane metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) stwierdziła, że w odróżnieniu od innych materiałów, zawierających związki Li i Mn o strukturze  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  oraz  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , adsorbent P500-Li:Mn3:Ti0.15 zawierał tylko  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Porównując właściwości adsorbentów kalcynowanych w temperaturze 500 °C i 900 °C Doktorantka wywnioskowała, że zastosowanie wyższej temperatury przyczyniło się do wzrostu rezystancji, co może mieć negatywny wpływ na wskaźniki energetyczne podczas procesu HCDI. Uwzględniając powyższe, jako materiał o najkorzystniejszych właściwościach fizykochemicznych i elektrochemicznych zaproponowała adsorbent otrzymany w temperaturze 500 °C przy stosunku molowym Li:Mn równym 1:3, zawierający 5 %wag.  $\text{TiO}_2$ .

W podrozdziale 5.2. została przedstawiona charakterystyka wytworzonych membran anionowymiennych. Doktorantka otrzymała membrany z poli(chlorku winylu) (PCW) oraz poli(fluorku winylidenu) (PVDF) modyfikowane etylenodiaminą (EDA) lub dietylenotriaminą (DETA). Właściwości membran zostały określone na podstawie analizy metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR) oraz pomiarów pojemności jonowymiennej, chłonności wody, zawartości chloru i azotu, strumienia dyfuzyjnego, kąta zwilżania i energii powierzchniowej oraz przewodnictwa protonowego. Doktorantka wykazała, że membranami charakteryzującymi się największą pojemnością jonowymienną były membrany modyfikowane etylenodiaminą. Stwierdziła ponadto, że membrany z PCW charakteryzowały się wyższym przewodnictwem protonowym niż membrany z PVDF.

Podrozdział 5.3. jest wprowadzeniem teoretycznym do hybrydowej pojemnościowej dejonizacji. W podrozdziale 5.4. omówiono natomiast badania HCDI w modelowych układach jednoskładnikowych. Badania prowadzono z zastosowaniem roztworów LiCl, KCl oraz NaCl. Podrozdział podzielono na trzy sekcje, obejmujące dobór adsorbentów (5.4.1.)

i membran anionowymiennych (5.4.2.) do procesu HCDI oraz teorię adsorpcji w układzie HCDI (5.4.3.). Analogicznie jak w podrozdziale 5.1., w pierwszej części podrozdziału 5.4.1. przedstawiono badania adsorbentów litowo-manganowych zawierających od 0 do 20% wag.  $\text{TiO}_2$ , druga część dotyczy adsorbentów wytworzonych przy różnym początkowym stosunku molowym Li:Mn:Ti, natomiast w trzeciej części znalazło się porównanie materiałów otrzymanych w różnych temperaturach spiekania. Ta część badań podsumowana została analizą zmian pH podczas procesu i stabilności układu HCDI. Doktorantka wykazała, że adsorbentem charakteryzującym się najwyższą pojemnością adsorpcyjną w stosunku do LiCl był materiał P500-Ti5. Adsorbent ten wykazywał jednocześnie bardzo niskie wartości SAC w odniesieniu do KCl i NaCl. Materiał P500-Ti5 charakteryzował się ponadto wydajnością prądową przekraczającą 90%. Na podstawie analizy wyników badań adsorbentów o różnym stosunku Li:Mn Doktorantka udowodniła, że adsorbentem o najwyższej wartości SAC w odniesieniu do LiCl był P500-Li:Mn3:Ti0.15. Materiał ten wykazał również najniższe wartości poboru energii oraz wydajność prądową przekraczającą 90%. Doktorantka stwierdziła ponadto, że adsorbenty o wysokiej zawartości Mn charakteryzują się wyższymi wartościami SAC w stosunku do LiCl, natomiast materiały o stosunku Li:Mn w zakresie 1:0,75 – 1:1 preferencyjnie adsorbowały NaCl. Analiza wpływu temperatury spiekania na właściwości adsorbentów nie wykazała istotnych różnic we właściwościach adsorpcyjnych i energetycznych między materiałami otrzymanymi w 500 i 900 °C. W podrozdziale 5.4.2. omówiony został wpływ rodzaju membrany anionowymiennej na proces HCDI oraz stabilność układów z membranami. Doktorantka wykazała, że membrany anionowymienne wspomagają proces adsorpcji, co skutkuje zwiększeniem pojemności adsorpcyjnej w porównaniu do układu bez membrany. Za najważniejszą funkcję membran w procesie HCDI uznała wspomaganie procesu desorpcji. W przypadku membran z PVDF wydajność desorpcji osiągnęła 70-80% wydajności adsorpcji, co było znacznie lepszym wynikiem niż uzyskany z zastosowaniem membrany komercyjnej (40-60%). Doktorantka stwierdziła ponadto, że wyższą stabilnością w procesie HCDI charakteryzowały się modyfikowane membrany z PVDF niż membrany z PCW. W podrozdziale 5.4.3. przedstawiona została teoria adsorpcji w układzie HCDI. Uzyskane wyniki zostały poddane analizie z zastosowaniem dwóch modeli. Na tej podstawie Doktorantka stwierdziła, że zarówno w przypadku układu bez membrany anionowymiennej, jak i w obecności membrany proces adsorpcji opisuje model Faradaya.

Podrozdział 5.5. obejmuje badania roztworów rzeczywistych. Jest to najważniejsza i bardzo wartościowa część pracy, wskazująca na możliwe praktyczne zastosowanie procesu HCDI z opracowanymi przez Doktorantkę adsorbentami i membranami do wydzielania soli litu z wód geotermalnych. W badaniach zastosowane zostały wody geotermalne pochodzące z różnych ujęć (Warzelnia, Rabka IG-2 oraz Krakus). Doktorantka stwierdziła, że rodzaj użytej wody geotermalnej nie miał znacznego wpływu na pojemność adsorpcyjną, wskaźniki energetyczne i wydajność prądową. W celu poprawy wydajności procesu zaproponowała zastosowanie dwustopniowej desorpcji, co umożliwiło uzyskanie całkowitej desorpcji jonów litu i wydzielenie soli tego pierwiastka w osobnym strumieniu. Na podstawie analizy dwóch konfiguracji trybów elektrycznych, wykazała, że bardziej korzystnym w kontekście wydzielania soli litu rozwiązaniem jest tryb CV-ZVC-RCV, w którym po operacji w układzie stałonapięciowym (CV) następuje etap pracy w trybie zerowym (ZVC), a cykl zakończony jest odwróconym trybem stałonapięciowym (RCV). W takim układzie wydajność desorpcji jonów litu w drugim stopniu osiągnęła poziom przekraczający 70%, co było wartością znacznie wyższą niż osiągnięte dla innych składników badanej wody. Doktorantka udowodniła ponadto, że możliwe jest osiągnięcie pojemności adsorpcyjnej przekraczającej 800 mg/g, co w porównaniu do danych literaturowych jest wartością ponad sześć razy

większą. Wykazała również, że dla selektywnego wydzielania jonów litu kluczowe jest zastosowanie odpowiedniego adsorbentu, takiego jak LMTO, a przy użyciu węgla aktywnego jako materiału adsorpcyjnego nie jest możliwe wzbogacenie strumienia w jony litu w drugim stopniu desorpcji. Na podstawie badań wykonanych z użyciem różnych membran Doktorantka stwierdziła, że rodzaj membrany nie miał istotnego wpływu na wartości pojemności adsorpcyjnej i wydajność desorpcji, wpływał natomiast na wskaźniki energetyczne. W przypadku membran modyfikowanych etylenodiaminą wydajność energetyczna podczas adsorpcji była dwukrotnie większa niż w przypadku membran modyfikowanych dietylenotriaminą. W dalszej części pracy Doktorantka zaproponowała zastosowanie trzykrotnego zawrotu retentatu w celu zwiększenia efektywności wydzielania soli litu. Zastosowana procedura umożliwiła dwukrotne zwiększenie wydajności adsorpcji jonów litu, co skutkowało osiągnięciem pojemności adsorpcyjnej przekraczającej 2000 mg/g. Ponadto Doktorantka wskazała, że w proponowanej konfiguracji możliwe jest nie tylko wydzielanie jonów litu, ale również ich zateżanie w strumieniu desorpcyjnym. Analiza stabilności układu HCDI z adsorbentem P500-Ti5 oraz membranami PVDF-EDA lub PVDF-DETA wykazała, że podczas 20 cykli pracy nie wystąpił fouling ani skaling membran. Doktorantka stwierdziła ponadto, że badana konfiguracja charakteryzowała się zadowalającą stabilnością w kontekście pojemności adsorpcyjnej oraz stężenia litu w strumieniu odbieranym w drugim etapie desorpcji. Rozdział 5.5. kończy dyskusja na temat mechanizmu adsorpcji.

W rozdziale 5.6. w sposób syntetyczny przedstawiono możliwości wykorzystania badanego układu HCDI z adsorbentem LMTO i membraną anionowymienną zarówno do selektywnego wydzielania soli litu, jak i jednoczesnego odzysku energii.

Dysertację zakończono rozdziałami zawierającymi podsumowanie badań oraz wnioski.

Pomimo niewątpliwie wysokiej wartości naukowej rozprawy, nie można nie zwrócić uwagi na jej niezbyt staranne przygotowanie od strony edytorskiej. Dysertacja zawiera liczne błędy literowe (np. „*ceny pierwiastek*”, „*trawienie alkaiczne*”, „*wielością ziarna*”, „*procesu adorpcji lub regeneracji*”, „*Gouy'a-Champanna*”, itp. ), stylistyczne (np. „*zostają następnie poddawane*”, „*zdolność adsorpcyjna (...) charakteryzowała się wysoce selektywnymi właściwościami*”, „*sposób wykonywania procesu*”, „*temperatura spowodowała degradujące powierzchni właściwej*”, itp.) i interpunkcyjne (np. „*problemem przed którym*”). W wielu wyrazach zamiast „*q*” i „*e*” znajduje się „*a*” i „*e*”. Wykazy symboli i akronimów są niekompletne, np. brak jest odniesienia do takich skrótowców jak EEDBM, RO, NF, LIB, FCDI, SEI, NMO, itp. Ponadto Doktorantka w wielu miejscach pracy stosuje nieprawidłową terminologię, np. „*struktura kubiczna*”, „*średni wymiar porów*”, „*reakcja żol-żel*”, „*reakcja kalcynacji*”, „*remediacja ścieków*”, „*cząsteczki materiału węglowego*”, „*wielkość ziarna kryształu*”, „*specyficzna powierzchnia właściwa*”, „*jony chromiankowe*”, „*przy długości fal (...) cm<sup>-1</sup>*”, „*redukcja atomów manganu z (IV) na (II) stopień utlenienia*”, itp. Zastrzeżenia dotyczą również nazewnictwa związków chemicznych (np. „*siarczan potasu*”, „*siarczan wapnia*”, itp.).

W pracy znajduje się ponadto kilka innych nieścisłości, zapewne wynikających z konieczności obróbki bardzo dużej liczby danych eksperymentalnych, m.in.:

1. Na str. 73 znajduje się odwołanie do załącznika 1, którego nie ma w pracy.
2. Na rys. 14 nie przedstawiono rozkładu ziaren w materiale P500-Li1:Mn0.75:Ti0.15, mimo, że do tych danych odwołuje się Doktorantka w dyskusji. Ponadto kolejność wykresów nie odpowiada zawartości Mn w próbkach.

3. Na rys. 27, 31E, 33B, 35B punkty reprezentujące dane nie powinny być połączone liniami, gdyż wykresy nie przedstawiają funkcji  $y=f(x)$ , a jedynie wartości parametrów wyznaczone dla różnych membran lub adsorbentów.
4. Na str. 108 podano, że „najwyższą wartość SAC wynoszącą 34 mg/g osiągnął P500-Li1Mn3Ti0.15”, natomiast z rys. 32A wynika, że wartość SAC dla tego adsorbentu nie przekracza 15 mg/g. SAC powyżej 30 mg/g przedstawiają natomiast rysunki 30A-C.
5. Na str. 110 znajduje się stwierdzenie: „porównując adsorbenty z różną zawartością ditlenku tytanu pobór energii uległ zmniejszeniu...”. Dane na omawianym rys. 33A dotyczą adsorbentów z jednakową zawartością  $TiO_2$ , ale różnym stosunkiem Li:Mn.

Ponadto tytuły rysunków są zbyt ogólne, co wobec bardzo dużej liczby badanych materiałów i analizowanych parametrów znacznie utrudnia interpretację wyników.

Chciałabym, żeby podczas obrony Doktorantka odniosła się do następujących pytań i komentarzy, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy:

1. Na str. 72-73 przedstawiono metodę analizy LiCl, KCl i NaCl w oparciu o krzywe kalibracyjne wyznaczone na podstawie pomiaru przewodności roztworów soli. Czy uwzględniono, że na przewodność wpływają również obecne w roztworach gazy (np.  $CO_2$  pochłaniany z powietrza)?
2. W pierwszym etapie badań wytworzone zostały materiały P500-Ti5 oraz P500-Li:Mn3:Ti0.15. W wielu miejscach pracy Doktorantka sugeruje, że jest to ten sam materiał (np. str. 61 „początkowy stosunek molowy Li/Mn z 5% wag. ditlenku tytanu”, str. 164 „stosunek molowy litu do manganu przy stałej zawartości ditlenku tytanu wynoszącej 5%”, i in.), podczas gdy właściwości obu materiałów różnią się (np. tabele 11 i 14, 12 i 15, 13 i 17, i in.). Z czego wynikają różnice między tymi materiałami, uwzględniając sposób wytwarzania, skład i właściwości?
3. Do określenia właściwości hydrofilowych elektrod wykorzystano pomiar statycznych i dynamicznych kątów zwilżania. Jednak metodyka przedstawiona w dysertacji jest bardzo ogólna. Czy Doktorantka mogłaby przybliżyć sposób prowadzenia pomiarów?
4. Na str. 77 znajduje się informacja, że „otrzymano adsorbenty o homogenicznej strukturze krystalicznej”. Czy Doktorantka mogłaby wyjaśnić, co miała na myśli?
5. Doktorantka stwierdziła, że „wśród otrzymanych adsorbentów materiałem, który charakteryzował się najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi i elektrochemicznymi był ten otrzymany w  $500^\circ C$  przy stosunku molowym Li:Mn wynoszącym 1:3 oraz z 5% zawartością ditlenku tytanu.”. Dlaczego nie zbadano adsorbentów z większym niż 1:3 stosunkiem molowym Li:Mn?
6. Na str. 82-83 Doktorantka omawia strukturę krystaliczną otrzymanych adsorbentów, stwierdzając, że „wszystkie z otrzymanych adsorbentów posiadały charakterystyczne piki dla struktur krystalicznych o następujących wzorach sumarycznych:  $LiMn_2O_4$  ( $2\theta=19^\circ$ )” oraz, że „warto zwrócić uwagę na intensywności pików gdy większe wzmocnienie zarejestrowano dla P500-Li1:Mn3:Ti0.15, a największa różnica jest widoczna przy  $2\theta=19^\circ$  odpowiadającemu  $LiMn_2O_4$ ”. Natomiast na str. 89 znajduje się stwierdzenie, że „tylko adsorbent P500-Li1:Mn3:Ti0.15 charakteryzuje się strukturą typu  $Li_2MnO_3$ . Pozostałe adsorbenty opisywane w tej serii wykazują dualizm fazowy i występują w postaci dwóch form o strukturach  $Li_2MnO_3$  oraz  $LiMn_2O_4$ ”. Z czego

wynikają rozbieżności w strukturze adsorbentów określonych metodą dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego?

7. Analizując wpływ temperatury spiekania na właściwości adsorbentów Doktorantka przygotowała materiały w dwóch znacząco różnych temperaturach: 500 i 900 °C. Z czego wynika taki dobór warunków? Dlaczego nie badano adsorbentów otrzymanych w temperaturach pomiędzy tymi skrajnymi wartościami?
8. Na rys. 23 przedstawiono zdjęcia SEM powierzchni membran, na podstawie których wyznaczono porowatość. Doktorantka podaje, że porowatość modyfikowanych membran z PVDF wynosiła 11,2 i 11,9%, a membran z PCW 1,5 i 1,9%. Jednak na zdjęciach membran z PCW nie widać struktury porowatej. Biorąc pod uwagę, że przed analizą membrany zostały napyłone dość grubą warstwą złota (7 nm), czy Doktorantka jest pewna, że badała strukturę powierzchni membrany, a nie warstwy złota?
9. Dane przedstawione na rys. 30 są niejasne. Jeśli zgodnie z informacjami zamieszczonymi na str. 104, na rys. A i B znajdują się wyniki uzyskane z zastosowaniem LiCl, to nie jest zrozumiałe, dlaczego krzywa „1,0 V” na rys. A różni się od krzywej „425 mg/dm<sup>3</sup>” na rys. B oraz od krzywej „P500-Ti5” na rys. C. Czy Doktorantka mogłaby to wyjaśnić?
10. Na str. 158 znajduje się następujące stwierdzenie dotyczące widm EDX adsorbentów po 20 cyklach pracy: „Istotnym elementem jest występowanie tytanu i manganu w P500-Ti5, co może świadczyć o stabilności struktury”. Na jakiej podstawie Doktorantka wywnioskowała, że obecność Ti i Mn świadczy o stabilności struktury?

Powyższe uwagi, poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej oraz aplikacyjnej dysertacji. Doktorantka bardzo dobrze opanowała metodykę badawczą i analityczną, co było szczególnie trudnym zadaniem ze względu na zastosowanie szeregu nowoczesnych technik badawczych i pomiarowych. Należy podkreślić, że badania realizowane przez Doktorantkę obejmowały zarówno wytworzenie materiałów (adsorbentów i membran), konstrukcję aparatury (układy CDI i HCDI), jak i rozwiązanie problemów technologicznych (efektywność procesu w kontekście wydzielania związków litu i aspektów energetycznych). Tak szeroko zakrojone prace badawcze wymagały od Doktorantki bardzo dobrego przygotowania teoretycznego, jak również doskonałej organizacji pracy. Przedstawiona rozprawa stanowi istotny wkład w rozwój procesów CDI i HCDI, w szczególności ukierunkowanych na pozyskiwanie cennych pierwiastków, takich jak lit, ze źródeł naturalnych. Doktorantka osiągnęła założone cele, a uzyskane wyniki badań, opublikowane w czasopiśmie o szerokim międzynarodowym zasięgu, plasują rozprawę wśród ważnych prac o dużym potencjale aplikacyjnym.

Za szczególne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- opracowanie nowych adsorbentów litowo-manganowo-tytanowych (LMTO) jako materiałów katodowych dla procesów CDI i HCDI;
- opracowanie nowych membran anionowymiennych do procesu HCDI;
- zaproponowanie nowej metody wydzielania jonów litu z wód geotermalnych wykorzystującej proces hybrydowej pojemnościowej dejonizacji z zastosowaniem adsorbentów LMTO i membran anionowymiennych na bazie PCW lub PVDF, modyfikowanych aminami;

- określenie parametrów procesu HCDI umożliwiających zwiększenie efektywności wydzielania litu przez odpowiedni dobór trybów elektrycznych i zastosowanie cyrkulacji nadawy.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Siekierki spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Anny Siekierki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Siekierki. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim innowacyjny charakter przedstawionych badań oraz wysoki poziom naukowy rozprawy, potwierdzony 9 publikacjami w czasopismach o międzynarodowym zasięgu, takich jak m.in. *Desalination* (IF5: 6,255), *Separation and Purification Technology* (IF5: 4,202), *Desalination and Water Treatment* (IF5: 1,397) i *Separation Science and Technology* (IF5: 1,378).

*Rykie Nowe*