

## **Projekt 2.8 W pogoni za litem: bezpośrednia ekstrakcja i oczyszczanie soli litu z mieszanin za pomocą "inteligentnych" ekstraktantów sterowanych światłem**

**Promotor:** prof. Janusz Jurczak / dr Kajetan Dąbrowa

**Instytut:** Instytut Chemii Organicznej PAN

**Jednostka:** Zespół VIIIA

**www:** <https://www.icho.edu.pl/zespol/janusz-jurczak/kajetan-dabrowa>

### **Opis:**

Do głównych obowiązków Kandydata/cki należą następujące zadania:

- synteza i analiza związków pośrednich oraz docelowych,
- rozwiązywanie pojawiających się problemów syntetycznych, formułowanie nowych pomysłów w ramach projektu,
- wykonywanie pomiarów NMR, UV-Vis oraz przeprowadzanie badań ekstrakcyjnych ciała stałe/ciecz (SLE) oraz ciecz/ciecz (LLE),
- prowadzenie obliczeń molekularnych przy wykorzystaniu teorii funkcyjności gęstości (DFT),
- czynny udział w pisaniu artykułów naukowych,
- prezentacja wyników prac podczas wystąpień na konferencjach naukowych,
- regularne raportowanie postępów prac.

### **Cel projektu:**

Motywacja: Szybki rozwój przemysłu elektrotechnicznego przyczynił się do gwałtownego wzrostu zapotrzebowania na lit, który jest wykorzystywany przede wszystkim w bateriach litowo-jonowych (Li-ion). Pierwiastek ten ma kluczowe znaczenie dla zrezygnowanie naszego społeczeństwa ze spalania paliw kopalnych na czystą energię generowaną ze źródeł odnawialnych. Biorąc pod uwagę strategiczne zainteresowanie tym najcenniejszym zasobem XXI wieku, identyfikacja i rozwój praktycznych i możliwie zrównoważonych sposobów zaopatrzenia w lit i strategii jego recyklingu jest kluczowe dla udanego przejścia na gospodarkę niskoemisyjną. Lit jest pozyskiwany głównie z minerałów i solanek oraz, w znacznie mniejszym stopniu, ze zużytych ogniw litowo-jonowych. Lit w tych surowcach i materiałach występuje na ogół z szeregiem rozmaitych soli metali (np. sodu, potasu, magnezu i wapnia). Podobieństwa pomiędzy tymi związkami (np. chlorku sodu i litu) sprawiają, że selektywna ekstrakcja litu jest trudnym i kosztownym przedsięwzięciem. Ponadto, takie kationy metali jak kationy magnezu i wapnia, charakteryzujące się podobnym do litu rozmiarem oraz wyższą gęstością ładunku, co sprawia, że selektywne wiązanie litu jest dodatkowo utrudnione. Obecne metody posiadają istotne ograniczenia, takie jak olbrzymie zapotrzebowanie na energię czy też konieczność stosowania dużych ilości wody i toksycznych reagentów, co skutkuje znaczącym wpływem na środowisko. Z tego powodu, rozwój zrównoważonych technologii ekstrakcji i oczyszczania litu jest jednym z kluczowych celów badawczych. Badania w kierunku wykorzystania syntetycznych receptorów molekularnych zawierających w swojej strukturze miejsca wiążące kation i anion są atrakcyjnym sposobem na uzyskanie bezpośredniej ekstrakcji litu z mieszanin. Jednak obecnie stosowane ekstraktanty molekularne mają pewne ograniczenia, takie jak mała skala i niska wydajność syntezy, niska selektywność względem litu oraz powolna kinetyka uwalniania soli litu. Innymi słowy, praktyczna ekstrakcja soli litu przy użyciu tych systemów jest ekonomicznie nieopłacalna.

Cel badań: W ramach projektu dokonamy oceny możliwości zastosowania fotoprzełączalnych receptorów jako bezpośrednich ekstrahentów i transporterów soli litu o znaczeniu przemysłowym,

takich jak chlorek litu (LiCl). W założeniu, owe "inteligentne" systemy charakteryzują się zdolnością do bezpośredniej ekstrakcji soli Li z mieszanin różnych konkurencyjnych soli stałych i ich roztworów wodnych do rozpuszczalników organicznych, z których można odzyskać sól litu w czystej postaci. Proponowane przez nas elektryczne-obojętne układy na bazie azobenzenu posiadają grupy wiążące selektywnie kation litu oraz grupy wiążące wybrany anion, np. chlorek oraz bromek. Spodziewamy się, że stabilna forma trans ekstrahenta będzie wykazywać niskie powinowactwo do soli litu, co wynika z znacznego oddalenia miejsc wiążących kation i anion. Z kolei metastabilna forma cis ekstrahenta (wytworzona na skutek działania światła) będzie wykazywać większą zdolności wiązania, ekstrakcji i transportu soli litu ze względu na bliskie sąsiedztwo i korzystne rozmieszczenie domen wiążących lit i anion, osłaniając przy tym związaną cząsteczkę gościa od środowiska zewnętrznego. Wydajna dwukierunkowa izomeryzacja typu trans↔cis grupy azobenzenu pozwoli na kontrolę stabilności termodynamicznej kompleksu oraz szybkości z jaką ekstraktant wyłapuje i uwalnia sól litu z mieszaniny. Powyższe cechy pozwolą na skuteczne i energooszczędne sterowanie procesem wiązania i uwalniania soli litu, co pozwoli na wykorzystanie tych układów w pierwszym tego typu procesie ciągłej ekstrakcji soli litu z mieszanin. Projekt został podzielony na części. W pierwszej kolejności rozpoczniemy badania teoretyczne mające na celu przewidywanie właściwości molekularnych proponowanych trans/cis-ekstraktantów oraz ich kompleksów z różnymi solami, takimi jak chlorki kationów metali alkalicznych. Naszym celem jest synteza tylko tych związków, co do których przewidujemy, że będą wykazywały selektywność dla litu w stosunku do innych kationów. Następnie, dla wybranych układów, zbadamy bardziej szczegółowo ich właściwości wiążące w roztworze oraz efektywność ekstrakcji za pomocą bardziej czasochłonnych technik miareczkowania pod kontrolą  $^1\text{H}/^7\text{Li}$  NMR oraz badań ekstrakcyjnych typu ciecz-ciecz (LLE). Model teoretyczny będzie udoskonalany w trakcie realizacji projektu poprzez porównanie z danymi eksperymentalnymi. Na koniec wybrane hosty zostaną poddane testom przy użyciu specjalnie skonstruowanej aparatury badawczej w sterowanym świetle procesie ciągłej ekstrakcji soli litu.

#### **Wymagania:**

- ukończone studia magisterskie z zakresu chemii lub fizyki,
- umiejętność analitycznego, metodycznego rozwiązywania problemów oraz logicznego i obiektywnego myślenia,
- dobra znajomość chemii i syntezy organicznej,
- doświadczenie w interpretacji widm NMR / IR / UV-Vis oraz MS,
- zaangażowanie, umiejętność pracy w zespole i krytycznego myślenia,
- znajomość języka angielskiego w stopniu umożliwiającym prowadzenie samodzielnych badań naukowych.