

PLAN DE INVESTIGACIÓN (PI)¹

Título:

Recuperación electroquímica de litio mediante el empleo de electrodos faradaicos 3D basados en fieltro de grafito

Doctorando

Nombre:

Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira

e-mail:

kaiquesg.eq@gmail.com / kaique.souzaigoncalves@estudiante.uam.es

Director

Nombre:

Dr. Julio José Lado

Institución:

Unidad de Procesos Electroquímicos, Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía (UPEQ-IMDEA Energía, Móstoles, España)

Co-Director

Nombre:

Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo

Institución:

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (DEQ-UFSCar, São Paulo, Brasil)

Tutor

Nombre:

Dr^a. Pilar Herrasti Gonzalez

Fecha de Matrícula: 02/2022

Fecha: 25/06/2022

Tesis en cotutela: ☒ SI ☐ NO

Universidad:

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar, Brasil)

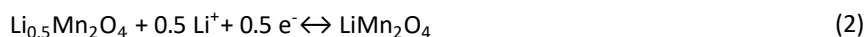
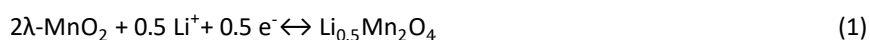
Doctorado Industrial: ☐ SI ☒ NO

Empresa en que el doctorado está contratado:

¹ Este documento deberá tener una extensión orientativa de entre cinco y diez páginas, anexos aparte. No será necesaria la cumplimentación de los subapartados 3.1 y 3.2 en aquellos programas en los que las comisiones académicas así lo establezcan.

Los electrodos LMO han sido ampliamente utilizados en el sistema REL. Por ejemplo, Zhao et al. (2019) [17] utilizaron el sistema polianilina/Li_xMn₂O₄ para adsorber Li⁺ y Cl⁻ simultáneamente en el cátodo y en el ánodo, respectivamente. Du et al. (2016) [18] desarrollaron un material compuesto impreso en iones de litio que contenían bastones núcleo-shell de λ-MnO₂/PPy/PSS en nanoescala para extraer selectivamente litio, alcanzando el equilibrio en menos de 2 h y una capacidad de adsorción de iones Li⁺ de 35.2 mg por gramo de electrodo. Mu et al. (2021) [12] reportaron el uso de electrodos λ-MnO₂/LiMn₂O₄ mesoporosos modificados con fieltro de grafito (GF) en una celda de flujo de dos canales separada por una membrana de intercambio aniónico (AEM), logrando una capacidad de recuperación de litio de 26.1 mg g⁻¹ con alta estabilidad (90 % en 20 ciclos), rápida cinética de transferencia de masa (75 mg_{Li⁺} h⁻¹ g_{LMO}⁻¹) y alto coeficiente de separación Li/Mg. Sin embargo, estudios más profundos sobre la cinética, la estabilidad y la selectividad de estos electrodos todavía son necesarios, con el objetivo de lograr un alto rendimiento en la recuperación de litio y hacer que la tecnología sea viable para aplicación.

El mecanismo de intercalación y desintercalación para el sistema de LMO puede representarse mediante las Ecuaciones (1) y (2). Inicialmente, los iones de litio son extraídos del electrodo LiMn₂O₄ durante el proceso de carga para formar λ-MnO₂. Durante el proceso de descarga, algunos iones de litio seguirán incrustados en la posición tetraédrica 8a de la estructura espinela, mientras que el Mn se cambiará de Mn^{IV} a Mn^{0.5IV}Mn^{0.5III} formando una composición de transición cercana a Li_{0.5}Mn₂O₄. Posteriormente, más iones de litio serán insertados en el sitio 8a de la red, disminuyendo el estado de valencia del Li_{0.5}Mn₂O₄ hasta formar LiMn₂O₄ [19].



Las reacciones descritas de LiMn₂O₄ y λ-MnO₂ permiten llevar a cabo la extracción y liberación de iones de litio de forma continua usando una configuración de celda llamada *rocking chair* (Figura 2). Esta celda recibe este nombre porque durante la carga y descarga, los iones de litio se mueven “hacia adelante” (desintercalación) y “hacia atrás” (intercalación) entre los dos electrodos [20,21]. El sistema equipado con electrodos LMO, consiste en la utilización de LiMn₂O₄ como electrodo positivo y Li_{1-x}Mn₂O₄ o λ-MnO₂ (dependiendo del estado de oxidación) como electrodo negativo. Esta configuración de celda es ventajosa ya que permite el flujo continuo y simultáneo de la salmuera y de la solución de recuperación al mismo tiempo que permite obviar la necesidad de emplear un par asimétrico de electrodos.

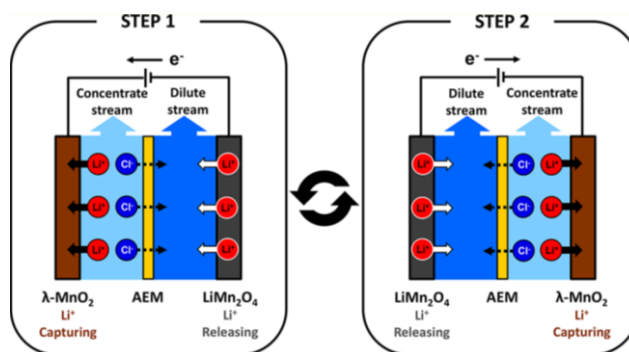


Figura 2. Representación esquemática del sistema λ-MnO₂/LiMn₂O₄ para recuperación de litio usando celda *rocking-chair*. (Paso 1: reacción de intercalación de Li⁺ en el electrodo positivo y reacción de desintercalación de Li⁺ desde el electrodo negativo. Paso 2: reacción de desintercalación de Li⁺ del electrodo positivo y reacción de intercalación de Li⁺ en el electrodo negativo) [22].

En este trabajo, el desempeño de electrodos faradaicos 3D soportado en fieltro de grafito (GF) serán evaluados en la recuperación electroquímica de litio usando una celda *rocking-chair* de flujo continuo separada por una membrana de intercambio aniónico. Por las razones mencionadas anteriormente, inicialmente el LiMn₂O₄ comercial será evaluado como material faradaico soportado en fieltro de grafito (GF-LMO). El GF fue seleccionado como soporte 3D debido a su excelente rendimiento de transferencia de masa, alta conductividad eléctrica y fácil escalado [23–25]. Los electrodos faradaicos serán caracterizados por su estructura, morfología y electroactividad para la intercalación y desintercalación de Li⁺. El método de preparación del electrodo será optimizado, así como los parámetros de funcionamiento del sistema (como voltaje, corriente y concentración de salmuera). El electrodo GF-LMO se considera muy prometedor para su aplicación en la recuperación de litio debido a su fácil preparación, bajo coste, alta estabilidad y buena capacidad de escalado. Además, el desarrollo de esta investigación también abrirá perspectivas para realizar nuevos estudios comparativos empleando otros materiales 3D activos para la recuperación de litio (como el LFP o polímeros redox, por ejemplo, ya empleados anteriormente en nuestro grupo de investigación) siguiendo la misma metodología propuesta en este trabajo, tanto en la preparación de electrodo como en la caracterización electroquímica y el análisis de la capacidad de captura de litio.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

Este proyecto de investigación se realizará entre el grupo de investigación en “Deionización Capacitiva y Faradaica” de la Unidad de Procesos Electroquímicos del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía (UPEQ-IMDEA Energía, Madrid, España), coordinado por el investigador titular Dr. Julio José Lado y el grupo de investigación en “Desarrollo de electrodos, procesos y reactores electroquímicos” del Laboratorio de Tecnologías Ambientales de la Universidad Federal de São Carlos (LATEA-UFSCar, São Paulo, Brasil), coordinado por el profesor Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo.

El Dr. Lado tiene experiencia en tecnologías electroquímicas para aplicaciones medioambientales como la desionización capacitiva y faradaica, las baterías desaladoras y la eliminación selectiva de iones. Es autor de 2 patente, 24 publicaciones en diferentes revistas internacionales, cuenta con 760 citaciones y un índice H de 16. Abajo están algunas de sus publicaciones más recientes relacionadas a este proyecto de tesis doctoral:

- D. Perez-Antolin, C. Irastorza, S. Gonzalez, R. Moreno, E. García-Quismondo, J. Palma, **J.J. Lado**, E. Ventosa, Regenerative electrochemical ion pumping cell based on semi-solid electrodes for sustainable Li recovery, Desalination. 533 (2022) 115764.
- C. Santos, I. V. Rodríguez, **J.J. Lado**, M. Vila, E. García-Quismondo, M.A. Anderson, J. Palma, J.J. Vilatela, Low-energy consumption, free-form capacitive deionization through nanostructured networks, Carbon N. Y. 176 (2021) 390–399.
- **J.J. Lado**, E. García-Quismondo, I. Almonacid, G. García, G. Castro, J. Palma, A successful transition from a vanadium redox flow battery stack to an energy efficient electrochemical desalination module, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 106875.
- **J.J. Lado**, V. Cartolano, E. García-Quismondo, G. García, I. Almonacid, V. Senatore, V. Naddeo, J. Palma, M.A. Anderson, Performance analysis of a capacitive deionization stack for brackish water desalination, Desalination. 501 (2021) 114912.
- J.M.A. Freire, **J.J. Lado**, E. García-Quismondo, G.C. Burillo, J. Palma, A.R. Loiola, E. Longhinotti, M.A. Anderson, Strategies to boost capacitive deionization performance of 3D electrodes, Sep. Purif. Technol. 273 (2021) 118977.
- Y. Wang, I. Vázquez-Rodríguez, C. Santos, E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson, **J.J. Lado**, Graphite felt 3D framework composites as an easy to scale capacitive deionization electrode for brackish water desalination, Chem. Eng. J. 392 (2020) 123698.
- C. Santos, E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson, **J.J. Lado**, Understanding capacitive deionization performance by comparing its electrical response with an electrochemical supercapacitor: Strategies to boost round-trip efficiency, Electrochim. Acta. 330 (2020) 135216.

El profesor Dr. Ruotolo es referencia en el área de ingeniería electroquímica, con énfasis en el desarrollo de materiales, electrodos y reactores electroquímicos para su aplicación en procesos de desalinización, recuperación de metales y electrooxidación de contaminantes orgánicos. Es autor de 5 patentes, 58 artículos científicos, cuenta con 1746 citaciones y índice H de 26. Abajo están algunas publicaciones relacionadas a este proyecto de tesis:

- R.L. Zornitta, **L.A.M. Ruotolo**, L.C.P.M. de Smet, High-Performance Carbon Electrodes Modified with Polyaniline for Stable and Selective Anion Separation, Sep. Purif. Technol. 290 (2022) 120807.
- P.T. Juchen, K.M. Barcelos, **K.S.G.C. Oliveira**, **L.A.M. Ruotolo**, Using crude residual glycerol as precursor of sustainable activated carbon electrodes for capacitive deionization desalination, Chem. Eng. J. 429 (2022) 132209.
- A.P. Silva, A. Argondizo, P.T. Juchen, **L.A.M. Ruotolo**, Ultrafast capacitive deionization using rice husk activated carbon electrodes, Sep. Purif. Technol. 271 (2021) 118872.
- K.M. Barcelos, **K.S.G.C. Oliveira**, D.S.A. Silva, E.A. Urquieta-González, **L.A.M. Ruotolo**, Efficient and stable operation of capacitive deionization assessed by electrode and membrane asymmetry, Electrochim. Acta. 388 (2021) 138631.
- K.M. Barcelos, **K.S.G.C. Oliveira**, **L.A.M. Ruotolo**, Insights on the role of interparticle porosity and electrode thickness on capacitive deionization performance for desalination, Desalination. 492 (2020) 114594.
- **J.J. Lado**, R.L. Zornitta, I. Vázquez Rodríguez, K. Malverdi Barcelos, **L.A.M. Ruotolo**, Sugarcane Biowaste-Derived Biochars as Capacitive Deionization Electrodes for Brackish Water Desalination and Water-Softening Applications, ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019) 18992–19004.
- G.A. Tonini, **L.A.M. Ruotolo**, Heavy metal removal from simulated wastewater using electrochemical technology: optimization of copper electrodeposition in a membraneless fluidized bed electrode, Clean Technol. Environ. Policy. 19 (2017) 403–415.
- P.F.A. Prado, **L.A.M. Ruotolo**, Silver recovery from simulated photographic baths by electrochemical deposition avoiding Ag₂S formation, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 3283–3292.
- P.H. Britto-Costa, **L.A.M. Ruotolo**, Parametric study of copper electrowinning using a pulsed-bed electrode reactor, J. Chem. Technol. Biotechnol. 90 (2015) 1646–1656.

Para más información acerca de la trayectoria de los grupos de investigación, consultar el CV abreviado de los directores de tesis en el Anexo I.

2. Objetivos y planteamiento

El objetivo principal de este proyecto de tesis es estudiar el desempeño de materiales faradaicos soportado en fieltro de grafito como electrodos 3D estables, de bajo costo y con alto desempeño en la recuperación electroquímica de litio. Para lograr este objetivo, se adoptaron los siguientes objetivos específicos:

- Optimizar el método de preparación de los electrodos por la técnica de impregnación por inmersión, con el objetivo de obtener una película homogénea y bien adherida al sustrato;
- Caracterizar el material y el electrodo para comprender la influencia de sus propiedades estructurales y texturales en la capacidad de captura de litio y de sus propiedades electroquímicas en la cinética, eficiencia de carga y consumo energético;
- Realizar la prueba de concepto de la celda 3D *rocking chair* para recuperación de litio;
- Optimizar previamente las condiciones de operacionales (eléctrica y fluidodinámica) para recuperación de litio en la celda 3D *rocking chair*;
- Evaluar la performance de los electrodos en la recuperación electroquímica de litio usando la celda *rocking-chair* de flujo continuo, en medios con diferentes concentraciones de litio;
- Evaluar la estabilidad electroquímica (retención de capacidad) de los electrodos durante varios ciclos de carga y descarga;
- Estudiar la selectividad del electrodo frente a diferentes cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc) en una solución multi-ion.

3. Metodología y plan de trabajo

La metodología de investigación que se desarrollará en el IMDEA Energía, en colaboración con el Programa de Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología (ECyT) de la UAM, forma parte del proyecto de doctorado del estudiante y se puede dividir en las siguientes etapas:

- **Preparación del electrodo:** El compuesto del material faradaico de litio soportado en el sustrato 3D de fieltro de grafito será preparado por la técnica de recubrimiento por inmersión [26]. El proceso de recubrimiento por inmersión será optimizado evaluando el tiempo de inmersión y la concentración de tinta (masa de LMO por volumen de solvente). El negro de acetileno será utilizado como aditivo conductor, polifluoruro de vinilideno (PVDF) como aglutinante e isopropanol como solvente.
- **Caracterización estructural de los electrodos:** El material obtenido será caracterizado en cuanto a: su morfología por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), acoplado a un sistema de detector de dispersión de energía (EDX) para el análisis cualitativo de su composición química elemental; confirmación de la estructura cristalina de la espinela LiMn_2O_4 por difracción de rayos X (XRD); e identificación de grupos por enlaces químicos (Mn-OH, Mn-O-Mn, etc) por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Cambios en la constitución y composición del material después de varios ciclos de carga/descarga podrán ser evaluados por espectroscopia Raman o FTIR o XDR. Además, se realizará la prueba de gota sésil para comparar la hidrofiliidad del sustrato GF con los electrodos preparados [27].
- **Caracterización electroquímica de los electrodos:** El sustrato de GF y los electrodos compuestos serán caracterizados electroquímicamente en la semicelda de tres electrodos y en celda de dos electrodos (la misma que será utilizada en los ensayos de desionización), en cuanto a: voltametría cíclica (CV) para obtener información sobre las reacciones redox de interés y las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno; carga-descarga galvanostática (GCD) para analizar la capacidad de almacenamiento de carga del electrodo y la caída óhmica; espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para analizar los distintos componentes de la resistencia (óhmica, la resistencia de transferencia de carga) y el potencial de carga cero; y la titulación galvanostática intermitente (GITT) para obtener el valor del coeficiente de difusión de iones de litio.
- **Prueba de concepto de celda *rocking chair* 3D en flujo para recuperación de litio:** Previamente a los ensayos de recuperación de litio, será necesario realizar pruebas de concepto con la celda de desionización (montaje de la celda, pruebas hidráulicas y eléctricas, experimentos de carga/descarga) para asegurar el buen funcionamiento del sistema a nivel hidráulico y electroquímico.
- **Optimización de las condiciones operacionales de desionización:** Las condiciones operacionales de desionización serán optimizadas con respecto a la densidad de corriente aplicada y la ventana de potencial de trabajo en medios con diferentes concentraciones de litio. Además, el sistema será optimizado con respecto a su control (galvanostático vs. galvanostático + potencioestático) y al modo flujo (quasi-single-pass vs. batelada);

- **Recuperación electroquímica de litio:** Aplicando las condiciones optimizadas anteriormente, los electrodos serán evaluados en la recuperación electroquímica de litio usando una celda *rocking-chair*, que contiene dos canales de flujo separados por una membrana aniónica, en medios con diferentes concentraciones de litio (1,0; 0,1 y 0,05 mol L⁻¹ LiCl). Además, la estabilidad electroquímica (retención de capacidad) de los electrodos será evaluada durante varios ciclos de carga y descarga. El desempeño de los electrodos en la recuperación de litio se evaluará en términos de capacidad de remoción de sal (SAC, en mg_{sal} g_{electrodo}⁻¹), eficiencia de carga (Q_E, en %) y consumo energético específico (η, en kWh mol⁻¹). Además, será comparado con otros electrodos de la literatura, considerando simultáneamente los aspectos cinéticos y de la capacidad de remoción de sal (en mg_{sal} g_{electrodo}⁻¹ min⁻¹), mediante las técnicas de Tasa Promedio de Adsorción de Sal (ASAR) [28] y de Eliminación Optimizada de Sal (SOR) [29].
- **Intercalación selectiva:** La selectividad de los electrodos será evaluada en solución multi-ion (Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, etc) optimizando las condiciones para obtener los mayores factores de separación. Inicialmente, las variables a tener en cuenta serán de densidad de corriente aplicada y las concentraciones de los iones en solución y las variables respuesta serán las métricas usadas para evaluar la performance de recuperación de lito (SAC, Q_E y η).

El proyecto de tesis se realiza en formato de cotutela entre la UFSCar (Brasil) y la UAM (España) habiéndose iniciado en marzo de 2019, fecha de la primera matrícula en el doctorado en la UFSCar. La Tabla 1 presenta el cronograma de actividades dividido en tres periodos: 1) en la UFSCar antes del convenio de cotutela, dónde se estudiaron materiales capacitivos para desalinización (artículo en redacción) y se probaron diferentes materiales faradaicos para desionización; 2) en el IMDEA Energía/ECyT UAM bajo cotutela (estancia de investigación), dónde se está estudiando la recuperación de litio usando materiales faradaicos; y 3) en la UFSCar bajo cotutela, después de regresar de la estancia internacional, dónde se finalizarán los ensayos y la escrita de la tesis y de los artículos científicos.

Tabla 1 - Cronograma de actividades del proyecto de tesis a desarrollar en las universidades de Brasil y España bajo la cotutela

Actividades ↓	Período →	UFSCar (Brasil)	IMDEA Energía / ECyT UAM (España) Estancia de investigación doctoral				UFSCar (Brasil)	
		1º al 5º semestre mar.2019 a ago.2021	1º T sep.2021 a nov.2021	2º T dic.2021 a feb.2022	3º T mar.2022 a may.2022	4º T jun.2022 a ago.2022	1º T sep.2022 a nov.2022	2º T dic.2022 a mar.2023
Revisión y actualización de la literatura		X	X	X	X			
Asignaturas obligatorias y optativas, Plan de Investigación UFSCar, Defensa del Examen de Seguimiento de Tesis		X						
Desalinización usando materiales capacitivos (carbones activados de polianilina modificada con F127, lignina y cáscara de plátano)		X						
Desionización usando materiales faradaicos (KNiFe(CN) ₆ , Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂ , H ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂ , Na ₂ Ti ₂ O ₅ , NaTiNbO ₅ , Na ₄ Nb(PO ₄) ₃ , Na _x Nb _y (PO ₄) ₃ @C)		X						
Convenio de cotutela de tesis y Matrícula ECyT/UAM			X	X				
Defensa del Plan de Investigación ECyT/UAM								
Adaptación y capacitación en IMDEA Energía			X					
Pruebas iniciales con materiales de intercalación para desalación y desionización		X	X	X				
Preparación de electrodos GF-LMO y su optimización				X	X			
Caracterización estructural y electroquímica del GF y GF-LMO					X			
Prueba de concepto de la celda 3D <i>rocking chair</i> para recuperación de litio					X			
Optimización de las condiciones de					X			

desionización (corriente aplicada, ventana de potencial, controle operacional y flujo)							
Recuperación de litio usando electrodos GF-LMO en una celda <i>rocking-chair</i> de flujo, en diferentes concentraciones							
Intercalación selectiva usando GF-LMO							
Si hay suficiente tiempo: estudio de nuevos electrodos para la recuperación de litio (LPP, polímeros redox, etc)							
Redacción de artículos científicos (artículo, congreso y tesis)							
Defensa del Examen de Calificación de Tesis							
Lectura de Tesis							

Nota: actividades propuestas (azul) y completadas (X).

3.1. Impacto previsto

A continuación, se presentan algunas de las publicaciones más recientes y relevantes en revistas internacionales que también abordan el tema de la recuperación electroquímica de litio, y que muestran la actualidad del mismo:

- Y. Sun, Q. Wang, Y. Wang, R. Yun, X. Xiang, Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine, *Sep. Purif. Technol.* 256 (2021) 117807.
- Y. Mu, C. Zhang, W. Zhang, Y. Wang, Electrochemical lithium recovery from brine with high Mg^{2+}/Li^{+} ratio using mesoporous λ - $MnO_2/LiMn_2O_4$ modified 3D graphite felt electrodes, *Desalination*. 511 (2021) 115112.
- V.C.E. Romero, K. Llano, E.J. Calvo, Electrochemical extraction of lithium by ion insertion from natural brine using a flow-by reactor: Possibilities and limitations, *Electrochem. Commun.* 125 (2021) 106980.
- A. Battistel, M.S. Palagonia, D. Brogioli, F. La Mantia, R. Trócoli, Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1905440.
- H. Joo, S.Y. Jung, S. Kim, K.H. Ahn, W.S. Ryoo, J. Yoon, Application of a Flow-Type Electrochemical Lithium Recovery System with λ - $MnO_2/LiMn_2O_4$: Experiment and Simulation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 9622–9631.
- S. Kim, H. Joo, T. Moon, S.-H. Kim, J. Yoon, Rapid and selective lithium recovery from desalination brine using an electrochemical system, *Environ. Sci. Process. Impacts*. 21 (2019) 667–676.

Los objetivos del estudio revelan la relevancia e impacto a los posibles resultados. Recientemente, la Comisión Europea ha anunciado acciones para que el suministro de materias primas sea más seguro y sostenible. Fue establecido un plan de acción sobre materias primas críticas para tecnologías y sectores estratégicos desde las perspectivas de 2030 y 2050. En la lista actualizada de 30 materias primas críticas, entre las cuales están magnesio, cobalto, fósforo o vanadio, se ha añadido el litio, ya que es esencial para pasar a la movilidad electrónica [30]. Considerando la importancia del litio como materia prima crítica, con este proyecto de tesis se pretende obtener un electrodo con alta capacidad de recuperación de litio, de bajo costo y estable en procesos continuos, utilizando una tecnología simple, escalable y energéticamente eficiente. A largo plazo, la contribución del estudio está orientada al desarrollo de proyectos de deionizadores electroquímicos eficientes y de bajo costo, que podrán ser patentados y que podrán ofrecer al sector productivo nacional e internacional una alternativa para la recuperación de litio. Además, el intercambio de conocimientos entre las instituciones colaboradoras de la tesis en cotutela posibilitará el desarrollo de nuevas tecnologías en el ámbito de los procesos electroquímicos de desionización.

Desde el punto de vista ambiental, el proyecto demuestra la versatilidad del proceso de desionización faradaica. Los cambios en la selectividad iónica y el voltaje de la celda se pueden lograr simplemente reemplazando los materiales activos, como consecuencia, se puede reducir el consumo de energía de esta tecnología de separación. Esta versatilidad también abre el camino para diferentes proyectos paralelos a nivel nacional e internacional con el objetivo de explorar la aplicación de esta tecnología a otros campos (fabricación de baterías, valorización de residuos, tratamiento de aguas, negocios agrícolas e incluso aplicaciones farmacéuticas).

Desde la perspectiva social, el proyecto contribuye a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [31], especialmente el que promueve asegurar patrones de consumo y producción sostenibles

Del punto de vista científico, la difusión de los resultados de la tesis se dará por publicaciones en revistas

internacionales indexadas y por comunicaciones orales/póster en congresos científicos y tecnológicos nacionales e internacionales. Cualquier proceso o producto que se desarrolle de forma innovadora y sea de interés industrial, podrá ser presentado en forma de patente o divulgado a empresas interesadas en la tecnología; en este último caso, con vistas a la asociación en futuros proyectos de cooperación y para la transferencia de tecnología.

3.2. Plan de financiación y movilidad

En 2021, el estudiante fue galardonado con una beca de investigación internacional de un año por el programa Print, concedida por la CAPES (Agencia de Investigación del Gobierno Brasileño), que posibilitó a desarrollar este proyecto de tesis en el IMDEA Energía en colaboración con la UAM.

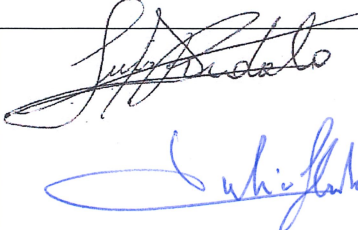
4. Bibliografía inicial

- [1] G. Zhou, L. Chen, Y. Chao, X. Li, G. Luo, W. Zhu, Progress in electrochemical lithium ion pumping for lithium recovery, *J. Energy Chem.* 59 (2021) 431–445. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.012>.
- [2] C. Grosjean, P.H. Miranda, M. Perrin, P. Poggi, Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 1735–1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>.
- [3] V. Flexer, C.F. Baspineiro, C.I. Galli, Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing, *Sci. Total Environ.* 639 (2018) 1188–1204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.223>.
- [4] P.K. Choubey, M. Kim, R.R. Srivastava, J. Lee, J.-Y. Lee, Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources, *Miner. Eng.* 89 (2016) 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>.
- [5] D. Garrett, *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Part 1, 1st ed., Elsevier B.V., New York, 2004.
- [6] D.H. Hains, Review of Four Lithium Exploration Properties, LSC Lithium Inc. (2017).
- [7] A. Battistel, M.S. Palagonia, D. Brogioli, F. La Mantia, R. Trócoli, Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1905440. <https://doi.org/10.1002/adma.201905440>.
- [8] C. Jamasmie, Lithium demand from battery makers to almost double by 2027, (2018). <https://www.mining.com/lithium-demand-battery-makers-almost-double-2027/> (accessed June 17, 2022).
- [9] T. Hano, M. Matsumoto, T. Ohtake, N. Egashir, F. Hori, Recovery of lithium from geothermal water by solvent extraction technique, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 195–206. <https://doi.org/10.1080/07366299208918100>.
- [10] J. Zhong, S. Lin, J. Yu, Li⁺ adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines, *Desalination.* 505 (2021) 114983. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114983>.
- [11] C. Zhang, Y. Mu, W. Zhang, S. Zhao, Y. Wang, PVC-based hybrid membranes containing metal-organic frameworks for Li⁺/Mg²⁺ separation, *J. Memb. Sci.* 596 (2020) 117724. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117724>.
- [12] Y. Mu, C. Zhang, W. Zhang, Y. Wang, Electrochemical lithium recovery from brine with high Mg²⁺/Li⁺ ratio using mesoporous λ -MnO₂/LiMn₂O₄ modified 3D graphite felt electrodes, *Desalination.* 511 (2021) 115112. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115112>.
- [13] X. Xu, Y. Chen, P. Wan, K. Gasem, K. Wang, T. He, H. Adidharma, M. Fan, Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves, *Prog. Mater. Sci.* 84 (2016) 276–313. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.004>.
- [14] P. Xu, J. Hong, X. Qian, Z. Xu, H. Xia, X. Tao, Z. Xu, Q.-Q. Ni, Materials for lithium recovery from salt lake brine, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 16–63. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05019-1>.
- [15] J. Lee, S.-H. Yu, C. Kim, Y.-E. Sung, J. Yoon, Highly selective lithium recovery from brine using a λ -MnO₂-Ag battery, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 7690. <https://doi.org/10.1039/c3cp50919b>.
- [16] H. Kim, J. Hong, K.-Y. Park, H. Kim, S.-W. Kim, K. Kang, Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11788–11827. <https://doi.org/10.1021/cr500232y>.
- [17] A. Zhao, J. Liu, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, Highly Selective and Pollution-Free Electrochemical Extraction of Lithium by a Polyaniline/Li⁺ x Mn₂O₄ Cell, *ChemSusChem.* 12 (2019) 1361–1367. <https://doi.org/10.1002/cssc.201803045>.
- [18] X. Du, G. Guan, X. Li, A.D. Jagdale, X. Ma, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, A novel electroactive λ -MnO₂/PPy/PSS core-shell nanorod coated electrode for selective recovery of lithium ions at low concentration, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 13989–13996. <https://doi.org/10.1039/C6TA05985F>.
- [19] K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, M. Abe, Topotactic lithium(1⁺) insertion to λ -manganese dioxide in the aqueous phase, *Langmuir.* 5 (1989) 150–157. <https://doi.org/10.1021/la00085a028>.

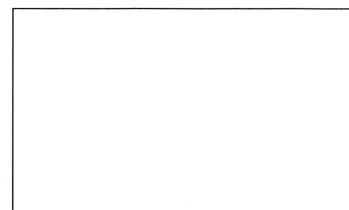
- [20] J.-Y. Luo, W.-J. Cui, P. He, Y.-Y. Xia, Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte, *Nat. Chem.* 2 (2010) 760–765. <https://doi.org/10.1038/nchem.763>.
- [21] Y. Zhang, P. Xin, Q. Yao, Electrochemical performance of LiFePO_4/C synthesized by sol-gel method as cathode for aqueous lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 741 (2018) 404–408. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.083>.
- [22] H. Joo, S.Y. Jung, S. Kim, K.H. Ahn, W.S. Ryoo, J. Yoon, Application of a Flow-Type Electrochemical Lithium Recovery System with $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$: Experiment and Simulation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 9622–9631. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07427>.
- [23] Y. Oren, A. Soffer, Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 1649–1654. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85230-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85230-X).
- [24] Y. Wang, I. Vázquez-Rodríguez, C. Santos, E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson, J.J. Lado, Graphite felt 3D framework composites as an easy to scale capacitive deionization electrode for brackish water desalination, *Chem. Eng. J.* 392 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123698>.
- [25] L.F. Castañeda, F.C. Walsh, J.L. Nava, C. Ponce de León, Graphite felt as a versatile electrode material: Properties, reaction environment, performance and applications, *Electrochim. Acta.* 258 (2017) 1115–1139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.165>.
- [26] J.M.A. Freire, J.J. Lado, E. García-Quismondo, G.C. Burillo, J. Palma, A.R. Loiola, E. Longhinotti, M.A. Anderson, Strategies to boost capacitive deionization performance of 3D electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 273 (2021) 118977. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118977>.
- [27] J.B. Lee, K.K.K. Il Park, S.W. Yoon, P.Y. Park, K.K.K. Il Park, C.W. Lee, Desalination performance of a carbon-based composite electrode, *Desalination.* 237 (2009) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.058>.
- [28] T. Kim, J. Yoon, CDI ragone plot as a functional tool to evaluate desalination performance in capacitive deionization, *RSC Adv.* 5 (2015) 1456–1461. <https://doi.org/10.1039/C4RA11257A>.
- [29] R.L. Zornitta, L.A.M. Ruotolo, Simultaneous analysis of electrosorption capacity and kinetics for CDI desalination using different electrode configurations, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.067>.
- [30] European Commission, Commission announces actions to make Europe's raw materials supply more secure and sustainable, (2020). <https://ec.europa.eu/newsroom/growth/items/686079> (accessed June 17, 2022).
- [31] U. Nations, Goal 12: Ensure sustainable consumption and production patterns, (2015). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-consumption-production/> (accessed June 17, 2022).



Firma Doctorando



Vº Bº Director



Vº Bº Tutor

ANEXO I : *Curriculum vitae* del director o directores de la tesis

Adjuntar en documento aparte un *CV abreviado* del director o directores, preferentemente en el formato utilizado por el MINECO, indicando únicamente méritos de investigación y transferencia, referidos solo a los últimos 6 años.

ANEXO II: Cuestionario sobre implicaciones éticas

Indicar si la propuesta del plan de investigación contempla alguno/s de los siguientes aspectos:

- A: Investigación con seres humanos o uso de datos personales..... ☐ SI ☒ NO
- B: La investigación implica contacto habitual con menores..... ☐ SI ☒ NO
- C: Utilización de muestras biológicas humanas o información genética..... ☐ SI ☒ NO
- D: Experimentación animal..... ☐ SI ☒ NO
- E: Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para las plantas ☐ SI ☒ NO
- F: Uso de organismos modificados genéticamente (OMGs)..... ☐ SI ☒ NO

En caso de haber contestado afirmativamente a uno o más ítems, y después de que el Plan de Investigación haya sido evaluado por la Comisión Académica del Programa de Doctorado, el doctorando debe enviar copia de este anexo (junto con la documentación requerida) al Comité de Ética de la Investigación (CEI) de la UAM a la dirección de correo electrónico:

comite.eticainvestigacion@uam.es

Si el trabajo se hace dentro de un Proyecto de Investigación más amplio que cuenta con la aprobación de un Comité de Ética de la Investigación (CEI), especificar:

- Título del proyecto:
- Investigador Principal:
- Fecha y código de aprobación por el CEI-UAM²:

Si el trabajo de investigación no se enmarca en un Proyecto ya aprobado, se ha de enviar, junto al presente Anexo, el Plan de Investigación, que debe incluir las actividades a realizar, y especificar la metodología y el material –en su caso- que se va a utilizar.

Aparte del Plan de Investigación con sus anexos, se adjuntará la siguiente documentación:

- En el **supuesto A**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** que se utilizará, donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva se deberá establecer un **compromiso de confidencialidad** sobre los posibles datos identificativos de los participantes. En cualquier caso, se detallará si los datos o el material obtenido serán **anonimizados o codificados** y cómo se custodiarán. También deberá indicarse el **modo de reclutamiento** de los participantes. Si se trata de experimentación clínica se debe adjuntar el informe del Comité de Ética del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación, señalando la extensión de esta autorización (usos restringidos al proyecto, o para otros usos relacionados).

² Que puede ser el CEI-UAM o, en su caso, el CEI de otra institución colaboradora con el Programa de Doctorado, que tendrá que especificarse y adjuntarse.

- En el **supuesto B**, se deberá adjuntar el documento del Registro Central de Delincuentes Sexuales.³ En el caso de estudiantes extranjeros (incluidos los nacionales de Estados miembros de la Unión Europea), este certificado deberá ser complementado con certificado equivalente expedido por el país de su nacionalidad, pudiendo aceptarse la aportación por parte del interesado del resguardo de haber solicitado el certificado a las autoridades de su país junto con una declaración responsable⁴ con carácter provisional hasta la aportación del certificado original.
- En el **supuesto C**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** a utilizar donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva deberá presentarse la autorización del uso de las muestras, que deberán tratarse de forma **anónima**, a menos que se justifique adecuadamente la necesidad del tratamiento de forma no anónima, en cuyo caso se necesitará **consentimiento informado y documento de confidencialidad**.
- En el **supuesto D**, se deberá adjuntar el Informe del Órgano Encargado del Bienestar de los Animales (OEBA) y, en su caso, del Órgano Habilitado.
- En el **supuesto E**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Asimismo, se deberán enumerar los agentes biológicos a utilizar y describir las medidas de contención del laboratorio donde se van a realizar los trabajos.
- En el **supuesto F**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Se debe declarar la categoría de riesgo de los OMGs empleados y su procedencia, así como los organismos receptores y donantes empleados y los vectores utilizados.

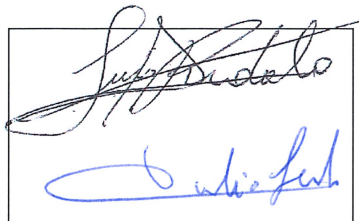
Datos necesarios para la tramitación por el CEI:

- Título de la Tesis:
- Doctorando:
- Teléfono del doctorando:
- Correo electrónico del doctorando:
- Programa de Doctorado en:
- Director:
- Tutor (si el Director es externo):



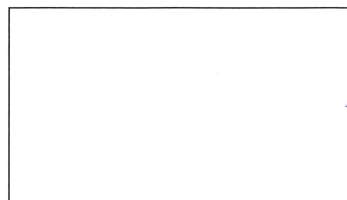
Firma Doctorando

Fecha: 24/06/2022



Vº Bº Director

(y del Codirector en su caso)



Vº Bº Tutor

(en su caso)

³ <http://www.mjusticia.gob.es/cs/Satellite/Portal/es/ciudadanos/tramites-gestiones-personales/certificado-delitos>

⁴ <http://www.uam.es/otros/ceiuam/documentCEI.htm>