



Warszawa, 27.10.2023 r.

Dr hab. inż. Aldona Zalewska, prof. uczelni
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pana Litwina Jacoba

zatytułowanej

**Development of functional materials based on boron clusters for
energy storage and conversion**

Rozprawa doktorska Pana Litwina Jacoba pt. „**Development of functional materials based on boron clusters for energy storage and conversion**” wykonana została w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Kaszyńskiego.

Głównym celem rozprawy było opracowanie samoorganizujących się materiałów molekularnych na bazie klastrów boranowych, które mogą znaleźć zastosowanie we współczesnych układach służących do magazynowania i konwersji energii. Układy tego typu mają kluczowe znaczenie w eksploracji kosmosu, ponieważ obecnie znane i stosowane akumulatory litowo-jonowe mają szereg ograniczeń w kwestii misji kosmicznych. Baterie litowo-jonowe mają wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnymi bateriami stosowanymi w programach kosmicznych, ale temperaturowy zakres działania, jak i kwestie bezpieczeństwa związane z zastosowaniem ciekłych elektrolitów, powodują, że nie nadają się one do

Politechnika
Warszawska

ul Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
www.ch.pw.edu.pl



zastosowań w kosmosie. Aby sprostać obecnym i przyszłym wyzwaniom technologicznym, konieczne jest opracowanie nowych materiałów, w szczególności nowego typu elektrolitu.

Bor to drobina, która dzięki swojej budowie elektronowej i obecności trzech elektronów na powłoce walencyjnej, tworzy wiązania kowalencyjne i innymi drobinami boru, prowadząc do powstania przestrzennych układów klastrowych. Zdolność boru do tworzenia wiązań i trójwymiarowych struktur doprowadziła do powstania intrygującej grupy związków zwanych borowodorkami. Ze względu na budowę przestrzenną podzielono je na kilka klas: *closo*-, *nido*- i *arachno*-borany. Dzięki obecności wiązania trójcentrycznego dwuelektrodowego B-H-B, delokalizacji elektronów w szkieletowej strukturze, bardzo dobrej stabilności chemicznej, elektrochemicznej i termicznej, związki te stanowią doskonałą perspektywę dla różnorodnych materiałów funkcjonalnych. 10 i 12 wierzchołkowe *closo*-borany a także ich mono- i dikarbopochodne zainteresowały również autora recenzowanej pracy.

Rozprawa doktorska Pana Litwina Jacoba została napisana w języku angielskim i składa się z trzech części. Rozpoczyna się 28 stronicowym wstępem literaturowym, w którym autor w zwięzły sposób przedstawia ogólne informacje pozwalające zrozumieć cel zrealizowanej pracy. Szczególnie interesujący wydał mi się rozdział 3, zawierający informacje o zastosowaniach klastrów boranowych w nowoczesnych technologiach biomedycznych, materiałoznawstwie i w układach ciekłokrystalicznych. W związku z możliwością zastosowania pochodnych anionu [*closo*-B₁₀H₁₀]²⁻ w wielu dziedzinach nowoczesnej technologii, autor przedstawia potrzebę funkcjonalizacji tego anionu. Podsumowaniem wstępu literaturowego jest krótkie przedstawienie celów i zadań, które autor podejmuje w recenzowanej rozprawie.



Część druga rozprawy (Part A), zatytułowana „Development of novel functional materials based on 1,10-disubstituted [*closo*-B₁₀H₁₀]²⁻ anion derivatives”, poświęcona jest podstawowej chemii anionu *closo*-dekaboranowego, w celu opracowania nowych jonowych materiałów funkcjonalnych. Złożona jest ona z trzech rozdziałów, zajmujących 84 strony.

Rozdział pierwszy (A1) opisuje we wprowadzeniu strukturę wraz z kształtami i wartościami energii orbitali molekularnych oraz ogólną ideę metody syntezy 1,10-dipodstawionej pochodnej anionu *closo*-dekaboranowego. Następnie autor przedstawia obszerny przegląd literaturowy (45 pozycji), dotyczący: otrzymywania i reaktywności 1,10-homo- i heterodipodstawionych pochodnych, jonowych ciekłych kryształów, materiałów fotoaktywnych i kompleksów metali anionu *closo*-dekaboranowego.

Dwa kolejne rozdziały (A2 i A3) to opublikowane artykuły naukowe, w których autor recenzowanej rozprawy jest pierwszym autorem. Artykuł opublikowany w European Journal of Inorganic Chemistry dotyczy wykonanej syntezy, analizy strukturalnej i modelowania molekularnego 1,10-dipodstawionej pochodnej anionu *closo*-dekaboranowego, do wytwarzania jonowych ciekłych kryształów. W artykule opublikowanym w Chemistry of Materials, opisano otrzymane jonowe ciekłe kryształy oparte na anionie *closo*-dekaboranowym.

Moje największe zainteresowanie wzbudziła część trzecia recenzowanej pracy (Part B) zatytułowana „Development of new efficient electrolytes based on [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻ for Li-ion battery applications”, która zgodnie z tytułem dotyczy nowych elektrolitów do zastosowań w akumulatorach litowo-jonowych. Autor skoncentrował się na opracowaniu anizotropowego materiału przewodzącego jony metali, zawierającego anion [*closo*-1-CB₁₀H₁₂]⁻. Podstawowym celem autora było otrzymanie polimerowej matrycy, zawierającej równolegle ułożone oligoeterowe łańcuchy i sól litową,



której anion będzie strukturalnie podobny do matrycy. Otrzymany elektrolit zostanie poddany analizie fizykochemicznej i zastosowany w pracującym ogniwie.

Cześć B recenzowanej rozprawy doktorskiej składa się z 4 rozdziałów, znajdujących się na 99 stronach. Podobnie jak w poprzedniej części, pierwszy rozdział (B1) to wprowadzenie do tematyki, w tym przypadku do elektrolitów do akumulatorów litowo-jonowych. Są to starannie przeprowadzone badania literaturowe oparte na 150 publikacjach naukowych. Na początku została przez autora opisana konstrukcja akumulatora i najczęściej wykorzystywane materiały elektrodowe oraz sole litowe. Kolejny podrozdział to opis elektrolitów stosowanych i badanych jako potencjalne zastosowania w układach rzeczywistych. Szczególną uwagę autor poświęcił elektrolitom stałym, ciekłokrystalicznym i ciekłokrystalicznym polimerowym. Przedstawił wyniki badań interesujących układów zbadanych na przestrzeni 20 lat, pokazując ich wady jak i zalety. Jednym z ważnych parametrów elektrolitów do zastosowań w układach rzeczywistych jest przewodność jonowa. Należy jednak pamiętać, że jest to parametr zależny od temperatury. Dlatego przedstawiając wartość przewodności zawsze trzeba podać temperaturę w jakiej uzyskano cytowany wynik. W kilku przypadkach autor o tym zapomniał (strona 7 przy cytowanej pozycji 83 i 85 czy też strona 10 przy cytowanej pozycji 99). Podrozdział 1.4 zawiera opublikowane w ostatnich latach wyniki badań, w których stały elektrolit związany był z anionowymi klastrami boranowymi, natomiast w ostatnim podrozdziale autor prezentuje najważniejsze informacje o elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej – technice szeroko stosowanej do wyznaczenia charakterystyki elektrochemicznej elektrolitów i ogniw.

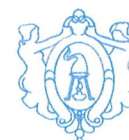
Rozdział 2 (B2) to poprzedzony krótkim wstępem, artykuł opublikowany w Journal of Molecular Liquids, którego Pan Litwin Jacob jest współautorem. Opublikowano wyniki dotyczące nowego, anizotropowego układu,



składającego się ciekło krystalicznej matrycy posiadającej fazę smektyczną C i nematyczną, oraz soli litowej anionu boranowego, będącego 1,12-dipodstawioną pochodną *closo*-CB₁₁H₁₂, który strukturalnie jest podobny do matrycy. Z punktu widzenia elektrochemii są to bardzo obiecujące wyniki, pomimo, że wartości przewodności nie są zbyt wysokie jak na wysokotemperaturowe układy. Jest to jednak pierwszy tego typu zbadany układ, a autor rozprawy wykonywał nie tylko syntezy elektrolitu i soli, ale również przygotowywał próbki i uczestniczył w pomiarach, między innymi wykonywał pomiary spektroskopii impedancyjnej. To bardzo dobry materiał wyjściowy do dalszych badań. Narzuca się pytanie, czy zsyntezowano i zbadano układy, w których będzie większa zawartość soli litowej? 5, 10 i 15 mol% Li⁺, czyli jak podaje autor w artykule około 0,1 do 0,3M nie jest wysokim stężeniem jak na elektrolity, które stosowane są w akumulatorach litowo-jonowych.

Rozdział 3 (B3) dotyczy kolejnego zsyntezowanego i zbadanego przez autora układu. Jest to zarówno nowa matryca ciekłokrystaliczna, o różnej długości łańcucha oligoeterowego i nowa sól, ale nadal będąca pochodną anionu [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻, strukturalnie podobną do ciekłokrystalicznej matrycy. Uzyskano niezwykle obiecujące wyniki. Niestety znów pozostał niedosyt, dlaczego nie ma wyników przewodności dla układów opartych o matryce 2a[4] i 2a[9]? Może udałoby się wyjaśnić, czy długość łańcucha oligoetylenowego ma wpływ na przewodnictwo w zależności od kierunku. W części eksperymentalnej (str 57), w opisie spektroskopii impedancyjnej, zabrakło informacji: ile próbek w serii poddano pomiarom przewodności. Żeby uzyskany wynik był wiarygodny, nie może pochodzić z pojedynczego pomiaru.

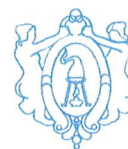
W ostatnim podrozdziale (B4) autor opisał kolejny zsyntezowany układ, w którym modyfikował matrycę ciekłokrystaliczną, aby uzyskać ciekłokrystaliczny polimerowy elektrolit. Okazało się to bardzo trudnym zadaniem ale zakończonym sukcesem, ponieważ uzyskał ciekłokrystaliczne



elastyczne membrany, stabilne w szerokim zakresie temperatur (0-130°C). Otrzymaną membranę poddano testom w układzie rzeczywistym – zbudowano ogniwo w którym materiałem anodowym był tytanian litu (ITO) a materiałem katodowym fosforan litowo-żelazowy (LFP). Niestety, otrzymane wyniki pojemności baterii są bardzo niskie. Trudno też szukać przyczyn takiego stanu, ponieważ nie zamieszczono żadnej charakterystyki elektrochemicznej zastosowanej membrany. Brakuje nawet podstawowej informacji, jakie jest przewodnictwo uzyskanych ciekłokrystalicznych polimerowych membran i jak zmienia się ono w funkcji temperatury.

W podsumowaniu stwierdzam, że Pan Litwin Jacob przygotował bardzo ciekawą i interdyscyplinarną pracę doktorską, która obejmuje ważne i aktualne zagadnienia dotyczące opracowania nowych elektrolitów do zastosowań w akumulatorach litowo-jonowych dla osiągnięcia celów misji kosmicznych. Stanowi ona dobry punkt wyjścia do dalszych badań dotyczących ciekłokrystalicznych polimerowych elektrolitów, zawierających 10 i 12 wierzchołkowe *closo*-borany a także ich mono- i dikarbopochodne.

Praca została przygotowana na dobrym poziomie, ale pozostawia niedosyt, szczególnie trzecia część, która jest dla mnie najbardziej interesująca. Brakuje w niej wielu podstawowych dla elektrochemika informacji. Jako recenzenta ciekawi mnie również, dlaczego układy zsyntezowane i przebadane w części drugiej rozprawy, będące pochodnymi anionu $[closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$, nie zostały zastosowane przez doktoranta w ciekłokrystalicznych elektrolitach, które opisuje w części trzeciej swojej rozprawy? Ponadto zdecydowanie brakuje w pracy końcowego podsumowania, które spinałoby wszystkie trzy części. Muszę również zwrócić uwagę doktorantowi, że dołączone na osobnych kartkach streszczenie w języku polskim jest napisane z dużą ilością błędów i wygląda tak, jakby nikt go nie przeczytał po napisaniu.



Biorąc pod uwagę całokształt przedstawionej do oceny pracy doktorskiej Pana Litwina Jacoba pt: „Development of functional materials based on boron clusters for energy storage and conversion” stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187, Dz. U. 2023 r. poz. 742), dlatego wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony.

Aldona Zalewska

