



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź, 20.09.2023

dr hab. inż. Lidia Okrasa

e-mail: lidia.okrasa@p.lodz.pl

tel. +48 42 6313286

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Beibei Yao

zatytułowanej: „*The Liquid-Liquid Phase Transition in Ionic Liquids at Ambient and Elevated Pressure*”

Rozprawa doktorska mgr Beibei Yao została zrealizowana w Instytucie Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem dr hab. Żanety Wojnarowskiej, wybitnej specjalistki w dziedzinie badań dynamiki molekularnej oraz mechanizmów transportu ładunku w cieczach jonowych. Tytuł rozprawy w pełni odpowiada prezentowanej w pracy treści. Jak wspomniała we wstępie do swojej rozprawy doktorskiej Beibei Yao, ciecze odgrywają w naszym życiu ważną rolę, dlatego tak ważne jest zrozumienie mechanizmu przejść fazowych, jakie zachodzą podczas zmian temperatury i ciśnienia. Dysertacja skupia się na badaniu przejścia ciecz-ciecz (LLT), które nie zostało jeszcze w pełni opisane w dostępnej literaturze. Aby dokładnie zbadać przejście ciecz-ciecz, Beibei Yao wybrała dwadzieścia różnych cieczy jonowych (IL) na bazie związków (tetra)alkilofosfoniowych, zawierających różne kationy i aniony. W swoich badaniach doktorantka stosowała wiele komplementarnych technik, ale wiodącymi były: różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) oraz pomiary dielektryczne.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska ma formę zbioru czterech spójnych tematycznie, wieloautorskich, oryginalnych prac, opublikowanych w latach 2022-2023 w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu światowym. Publikacje składające się na rozprawę doktorską Beibei Yao to:

1. *Tailoring Phosphonium Ionic Liquids for a Liquid-Liquid Phase Transition*, Beibei Yao, Marian Paluch, Mateusz Dulski, Courtney Quinn, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Małgorzata Swadzba-Kwasny, and Zaneta Wojnarowska, *J. Phys. Chem. Lett.*, **14**, 2958-2964 (2023),

adres do korespondencji:

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27

tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18,

www.kfm.p.lodz.pl, www.p.lodz.pl



2. *Pressure induced liquid-liquid transition in a family of ionic materials*, Zaneta Wojnarowska, Shinian Cheng, Beibei Yao, Malgorzata Swadzba-Kwasny, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Yoan Delavoux, and Marian Paluch, *Nat. Commun.*, **13**, 1342 (2022),
3. *Effect of bulky anions on the liquid-liquid phase transition in phosphonium ionic liquids: Ambient and high-pressure dielectric studies*, Beibei Yao, Marian Paluch, and Zaneta Wojnarowska, *Sci. Rep.*, **13**, 3040 (2023),
4. *Self-assembled nanostructures in aprotic ionic liquids facilitate charge transport at elevated pressure*, Beibei Yao, Marian Paluch, Jaroslaw Paturej, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Malgorzata Swadzba-Kwasny, Jie Shen, Beatrice Ruta, Martin Rosenthal, Jiliang Liu, Danuta Kruk and Zaneta Wojnarowska, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 39417-39425 (2023) – oznaczona w tekście rozprawy wciąż jako “under review”.

Taką prezentację pracy doktorskiej dopuszcza ustawa z dnia 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, gdzie możemy przeczytać, że „(...) *Rozprawa doktorska może mieć formę (...) spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych (...)*”. Manuskrypty te były opublikowane w międzynarodowych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku oddziaływania IF z listy JCR (IF = 4,6 ÷ 16,6). Są one także wysoko punktowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (trzy publikacje mają po 200 punktów a jedna ma 140 punktów wg. listy MEiN). W trzech z tych publikacji doktorantka jest pierwszym autorem, co wskazuje na jej duże zaangażowanie w prowadzenie badań, analizę i interpretację uzyskanych wyników oraz ich opis. Znaczący udział doktorantki potwierdzają także zebrane deklaracje współautorów tych publikacji. Z deklaracji wynika, że Beibei Yao zaplanowała, przeprowadziła prace eksperymentalne (z wyjątkiem badań ramanowskich, SAXS, WAXS, oraz pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego), przeanalizowała dane, przygotowała rysunki i była współautorem tekstu wszystkich czterech manuskryptów. Pragnę również nadmienić, że oprócz czterech artykułów zawartych w tej rozprawie Beibei Yao jest współautorem 5 innych publikacji oraz dwóch wystąpień ustnych i jednego posteru na międzynarodowych konferencjach naukowych. Świadczy to jednoznacznie o ponadprzeciętnym zaangażowaniu doktorantki w pracę naukową.

Rozprawa Beibei Yao jest napisana w języku angielskim i liczy 179 stron. Poza podziękowaniami i streszczeniami w języku angielskim i polskim zawiera 9 rozdziałów. W pierwszych dwóch rozdziałach doktorantka opisała na 20 stronach motywację do podjętych badań, a także zaplecze teoretyczne potrzebne do zrozumienia całej pracy. W rozdziale

trzecim przedstawiła badane materiały i stosowane techniki badawcze, wraz ze zwięzłym opisem sposobu analizy i interpretacji uzyskanych wyników. W kolejnych czterech akapitach zamieściła tekst publikacji stanowiących podstawę rozprawy wraz z informacjami uzupełniającymi (*Supplementary Information*), poprzedzony przedrukiem nagłówków publikacji wraz oświadczeniami wszystkich współautorów. Rozprawę doktorską kończy podsumowanie (*Conclusion*) oraz Appendix. Trudno określić, ile odniesień do literatury przytoczono w pracy, gdyż każdy rozdział kończy się oddzielnym spisem, jednak szacuję, że jest ich około 150 pozycji. Choć ze względu na formę pracy przyjętą przez mgr Beibei Yao, rola recenzenta jako ewaluatora jest ułatwiona, gdyż publikacje te zostały już wcześniej ocenione przez niezależnych recenzentów pod względem oryginalności i poprawności, chcę podkreślić, że moim zdaniem wszystkie artykuły są bardzo dobrze przygotowane.

Pierwszy z artykułów (*The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14 (2023) 2958-2964) poświęcony jest badaniu wpływu samoorganizacji kationów na dynamikę jonów w okolicy przejść ciecz-ciecz i ciecz-szkło dziesięciu tetra(alkilo)fosfoniowych cieczy jonowych. Stwierdzono, że niepolarne domeny utworzone przez 14-węglowe łańcuchy alkilowe odgrywają kluczową rolę w uzyskaniu dwóch stanów przechłodzonych o różnej dynamice w jednej cieczy jonowej. Pomiary DSC potwierdziły, że gdy wszystkie łańcuchy alkilowe w kationach zawierały mniej niż 14 atomów węgla, nie zaobserwowano przejścia ciecz-ciecz. To zachowanie było niezależne od użytego anionu ([TFSI]⁻ lub [Cl]⁻). Mimo że nanouporządkowanie, potwierdzone spektroskopią ramanowską, nadal występowało w przypadku krótszych łańcuchów alkilowych, to co najmniej jedna grupa alkilowa w kationie musiała być wystarczająco długa, aby przejście ciecz-ciecz zostało potwierdzone pomiarami kalorymetrycznymi. Co ciekawe, temperatura i entalpia przejścia ciecz-ciecz silnie zależały także od długości pozostałych trzech grup alkilowych. W publikacji opisano także wyniki spektroskopii dielektrycznej uzyskanych dla tej grupy materiałów. Zostało potwierdzone, że dla próbek zawierających w kationie długą 14-węglową grupę alkilową można zaobserwować przejście fazowe ciecz-ciecz, na co wskazuje znaczne odchylenie dynamiki jonów (τ_σ , σ_{dc}) od równania Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT). Jednakże analiza danych dielektrycznych na wykresach Stickel'a dała całkiem podobne wyniki (ujemne odchylenie od reżimu liniowego w wysokiej temperaturze) dla wszystkich badanych próbek. Dlatego można założyć, że skrócenie łańcucha alifatycznego wprawdzie zmniejsza możliwość wystąpienia LLT, ale utrzymuje potencjał IL do częściowej nanoorganizacji.

Drugi artykuł (*Nature Communications*, 13 (2022) art No. 1342) poświęcony jest badaniom LLT w siedmiu cieczach jonowych zawierających kation triheksylo(tetradecylo)



fosfoniowy $[P_{666,14}]^+$ oraz aniony o różnej wielkości, geometrii i elastyczności konformacyjnej. Ta praca zawiera ogromną ilość informacji. Przedstawia nie tylko wnikliwą analizę kalorymetryczną badanych materiałów (wpływ szybkości grzania na temperatury przejść, wpływ wygrzewania na występowanie zjawiska starzenia fizycznego, wpływ użytego anionu na temperaturę LLT), ale także wyniki testów dielektrycznych pod ciśnieniem normalnym i podwyższonym. Zmiana ciśnienia ma niewątpliwie istotny wpływ na zmianę dynamiki jonów. Podsumowując, w pracy wykazano, że: (1) szybkość grzania wpływa na temperatury przejść fazowych, (2) wygrzewanie próbki poniżej T_g skutkuje pojawieniem się endotermicznego procesu starzenia fizycznego, (3) temperatura przejścia ciecz-szkło jest stała dla wszystkich badanych IL, (4) temperatura przejścia ciecz-ciecz maleje wraz ze spadkiem zasadowości i wzrostem objętości anionu - zbyt duże i/lub sztywne aniony uniemożliwiają LLT, (5) wielkość i charakter anionów wpływa na proces krystalizacji/topnienia, (6) wyniki pomiarów kalorymetrycznych i dielektrycznych są zgodne, (7) parametry charakteryzujące dynamikę jonów (τ_σ , σ_{dc}) i rozkład czasów relaksacji (β_{KWW}) monitorowane podczas chłodzenia izobarycznego i sprężania izotermicznego wykazują szczególne zachowanie podczas przejścia ciecz-ciecz, (8) wysokociśnieniowe eksperymenty pozwalają na oszacowanie bardzo małych zmian objętości towarzyszących LLT, niewykrywalnych w konwencjonalnym pomiarze dylatometrycznym.

Trzeci manuskrypt (*Scientific Reports*, 13 (2023) art No. 3040) rozszerza wyniki opisane w poprzedniej pracy o kolejne dwa materiały z innymi anionami: bis(1,4,4-trimetylopentylo)fosfinian [BTMPP] i bis(2-etyloheksylo)fosforan [BEHP], ale z takim samym jak poprzednio kationem $[P_{666,14}]^+$. Aniony te są niecykliczne i składają się z dwóch długich i rozgałęzionych łańcuchów alkilowych połączonych rdzeniem fosforowym. Taka struktura anionów może mieć wpływ na LLT. I rzeczywiście, wyniki kalorymetryczne wykazały jedynie występowanie typowego przejścia szklistego w badanych cieczach i nie dostarczyły żadnych dowodów na obecność pierwszorzędowego przejścia ciecz-ciecz. Również parametry dielektryczne nie wykazały żadnych oznak LLT. Jednakże po dalszej wnikliwej analizie i porównaniu wyników z wynikami uzyskanymi dla innych materiałów opisanych w poprzedniej pracy, w przypadku $[P_{666,14}][BTMPP]$, odkryto unikalne zjawisko charakterystyczne dla dynamiki układów jonowych z ukrytym LLT. Pomiar kalorymetryczne i dielektryczne zostały w tej pracy rozszerzone o pomiary lepkościowe oraz gęstości.

W ostatnim manuskrypcie (*ACS Applied Materials & Interfaces*, 15 (2023) 39417-39425) autorzy skupili się na mechanizmie transportu ładunku w trzech fosfoniowych



cieczach jonowych: dwóch materiałach opisanych wcześniej w publikacji drugiej ([P_{666,14}][SCN] i [P_{666,14}][TCM]) oraz dodatkowo w nowo zsyntetyzowanym ([P_{666,14}][DCA]). Wszystkie badane materiały zawierały ten sam duży amfifilowy kation z długimi, splecionymi niepolarnymi łańcuchami alkilowymi i znacznie mniejszymi anionami. W pracy badania kalorymetryczne i dielektryczne rozszerzono o badania lepkości, symulacje MD, pomiary WAXS, SAXS i NMR, co daje szerszy obraz badanych materiałów. Badania wykazały, że po kompresji izotermicznej i chłodzeniu izobarycznym badane fosfoniowe cieczki jonowe przechodzą z jednego stanu ciekłego w drugi, przy czym oba różnią się zdolnością do samoorganizacji, lepkością i mechanizmem transportu ładunku. Analiza porównawcza wykazała, że w cieczy 1 (przy $T > T_{LL}$ i $P < P_{LL}$) transport ładunku jest w pełni kontrolowany przez lepkość, natomiast w cieczy 2 długie łańcuchy alkilowe kationów są częściowo zamrożone w niepolarnych domenach, natomiast aniony szybko przemieszczają się przez utworzone kanały niezależnie od dynamiki strukturalnej. Taką samoorganizującą się nanostrukturę cieczy 2 można precyzyjnie projektować poprzez odpowiedni dobór historii cieplno-ciśnieniowej oraz struktury i wielkości anionów, uzyskując materiały różniące się mechanizmem transportu ładunku, co może mieć ogromny wpływ na nowe technologie związane z cieczami jonowymi jako miękkimi materiałami przewodzącymi.

Jak wspomniałam wcześniej, wyniki badań opisane w czterech publikacjach, Beibei Yao podsumowała w rozdziale 8 w formie odpowiedzi na 11 dobrze sformułowanych pytań, które obejmują najważniejsze aspekty jej pracy. Aby powiedzieć, co w tej rozprawie jest najważniejsze, wystarczy powiedzieć, że jest to właśnie odpowiedź na te bardzo trafnie sformułowane pytania, gdyż w odpowiedziach na nie doktorantka podsumowała cały swój dorobek. Wspomnę tutaj jedynie o tych, moim zdaniem, najważniejszych. Doktorantka w swojej pracy opisała, w jaki sposób można eksperymentalnie wykazać obecność przejścia ciecz-ciecz w cieczach jonowych, ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii dielektrycznej (towarzyszący LLT *dielectric fingerprint*), a na podstawie badań 20 różnych materiałów opisała jak, w wybranej rodzinie cieczy jonowych, na przejścia fazowe wpływa struktura zarówno kationu, jak i anionu, a także historia termiczna próbek i przyłożone ciśnienie. Ponadto odpowiedziała na pytanie, jaki jest mechanizm transportu ładunku w cieczach jonowych poniżej i powyżej przejścia ciecz-ciecz oraz jak na ten transport wpływa przyłożone ciśnienie.

Podsumowując, trzeba przyznać, że rozprawa jest bardzo przejrzysta, dobrze napisana, a przede wszystkim zawiera opis wszystkich elementów potrzebnych do zrozumienia tej pracy. Sama w sobie mogłaby być świetnym materiałem dydaktycznym dla



osób zajmujących się cieczami jonowymi, a zwłaszcza badaniem ich dynamiki. Nie jest jednak pozbawiona drobnych niedociągnięć i nieścisłości, które wymagałyby korekty lub uzupełnienia, głównie we wstępie teoretycznym. Na stronie 20 doktorantka napisała, że temperaturę zeszklenia definiuje się zazwyczaj przy czasie relaksacji strukturalnej $\tau_a(T_g) = 1000s$. To tylko jedna z możliwości. Najczęściej do szacowania T_g wykorzystuje się czas relaksacji rzędu 100s, podobnie jak w przypadku analizy danych przewodnictwa opisanej na stronie 37. Należy to tutaj wyraźnie zaznaczyć i opisać, jaki wpływ może mieć zastosowanie różnych czasów relaksacji do szacowania T_g . Drugie niedopowiedzenie znalazłam na stronie 18, gdzie opisano, że T_g jest zwykle określana jako punkt przegięcia obszaru przejściowego. Ta metoda wyznaczania T_g jest konsekwentnie powtórzona na stronie 34 w opisie techniki DSC. Nie ma w tym błędu, zwłaszcza, że faktycznie wyznaczona w ten sposób temperatura zeszklenia jest porównywalna z danymi uzyskanymi za pomocą spektroskopii dielektrycznej. Należy jednak pamiętać, że bardzo często, a w ostatnich latach coraz częściej, T_g z krzywych DSC wyznacza się także w inny sposób, a mianowicie jako początek przejścia tzw. *onset point*. Należy o tym szczególnie pamiętać, porównując własne wyniki z wynikami literaturowymi. Nie wątpię jednak, że doktorantka ma tego świadomość, ale może warto byłoby o tym wspomnieć w pracy. Te dwa aspekty, bez wyjaśnienia, mogą bowiem wprowadzać w błąd, szczególnie kogoś niezaznajomionego z tego typu badaniami. Znalazłam także w pracy kilka błędów redakcyjnych, jak np. podwójne użycie terminu „*clod crystallization*” zamiast „*cold crystallization*” na stronie 34 lub TLL zamiast T_{LL} na stronie 88. Ponadto dobrze byłoby, gdyby podpisy pod rysunkami znalazły się na tej samej stronie co sam rysunek, co ułatwiłoby czytanie. Jest to tym bardziej mylące, że tekst podpisów pod rysunkami nie odbiega stylistycznie od tekstu głównego pracy. Tego mankamentu nie ma oczywiście w oryginalnych tekstach publikacji.

Przedstawiona do recenzji praca Beibei Yao ma niewątpliwie bardzo dużą wartość poznawczą i wnosi znaczący wkład w rozwój dyscypliny. Podsumowując, pracę oceniam pozytywnie i stwierdzam, że złożona rozprawa Beibei Yao spełnia wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. 2003 nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego też, moim zdaniem, Beibei Yao może zostać dopuszczona do dalszych procedur niezbędnych do uzyskania stopnia doktora. Ponadto, mając na uwadze bardzo wysoki poziom merytoryczny samej rozprawy doktorskiej oraz wybitny dorobek naukowy doktorantki, proszę o wyróżnienie recenzowanej pracy.