

Prof. dr hab. Adam Patkowski  
Uniwersytet im Adama Mickiewicza  
Wydział Fizyki  
Zakład Biofizyki Molekularnej  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2  
61-614 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej:

**“The Liquid-Liquid Phase transition in Ionic Liquids at Ambient and Elevated Pressure” autorstwa mgr. Beibei Yao**

Rozprawa doktorska Pani Beibei Yao składa się z (i) czterech publikacji wieloautorskich, w których można wyodrębnić indywidualny wkład Autorki oraz (ii) dodatkowego wstępu, opisu badanych systemów i stosowanych metod oraz rozbudowanych wniosków. Autorka umieściła w swojej pracy oświadczenia wszystkich współautorów, w których określono ich indywidualny wkład. Określiła także swój indywidualny wkład w każdą z publikacji pod względem wykonanej pracy. Oświadczenia Autorki są zgodne z oświadczeniami wszystkich pozostałych współautorów. Tym samym zostały spełnione wymogi formalne: (art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwo i nauki (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z uzup.)) dotyczące formy rozprawy doktorskiej .

Publikacje składające się na rozprawę doktorską Pani Beibei Yao to:

1. **Beibei Yao**, Marian Paluch, Mateusz Dulski, Courtney Quinn, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Malgorzata Swadzba-Kwasny, and Zaneta Wojnarowska, *Tailoring Phosphonium Ionic Liquids for a Liquid–Liquid Phase Transition*, J. Phys. Chem. Lett., 14, 2958-2964 (2023)
2. Zaneta Wojnarowska, Shinian Cheng, **Beibei Yao**, Malgorzata Swadzba-Kwasny, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Yoan Delavoux, and Marian Paluch, *Pressure-induced liquid-liquid transition in a family of ionic materials*, Nat. Commun., 13, 1342 (2022)
3. **Beibei Yao**, Marian Paluch, and Zaneta Wojnarowska, *Effect of bulky anions on the liquid-liquid phase transition in phosphonium ionic liquids: Ambient and high-pressure dielectric studies*, Sci. Rep., 13, 3040 (2023)
4. **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, *Self-assembled nanostructures in aprotic ionic liquids facilitate charge transport at elevated pressure*, ACS Appl. Mater. Interfaces, under review.

Wkład Pani B. Yao we wszystkie publikacje można wyodrębnić. We wszystkich 4 publikacjach Pani B. Yao zaplanowała i przeprowadziła prace eksperymentalne, przeanalizowała dane, przygotowała ryciny i była współautorką manuskryptu. W publikacji [2] współdziałała z panem S. Chengiem, a w publikacji [3] dodatkowo była autorką pomysłu badań. Rozumiem, że wkład Pani B. Yao dotyczył głównie eksperymentów BDS i DSC. Pani B. Yao jest pierwszą autorką w publikacjach [1, 3, 4].

Dodatkowo była ona współautorką 5 publikacji niezwiązanych z jej rozprawą doktorską (pierwsza autorka w jednej z nich) w czołowych czasopismach naukowych, dwóch wystąpieniach ustnych i jednego posteru na konferencjach międzynarodowych.

Pomimo wielu lat badań eksperymentalnych i teoretycznych, fizyczna natura cieczy przechłodzonych i przejścia ciecz-szkło nie są w pełni poznane. Jedną z interesujących cech tych cieczy jest przejście ciecz-ciecz pierwszego rzędu (LLT), które zaobserwowano w kilku układach. Jest to przejście pomiędzy dwoma stanami cieczy przechłodzonej, różniącymi się lokalną strukturą, gęstością oraz właściwościami dynamicznymi i termodynamicznymi. Istnienie LLT jeszcze bardziej utrudnia fizyczne zrozumienie stanu przechłodzonego. Interpretacja i uniwersalność LLT pozostaje kontrowersyjna. Z teoretycznego punktu widzenia wystąpienie LLT wymaga kooperatywnego tworzenia lokalnych uporządkowanych struktur. Sugeruje się, że LLT można zaobserwować w każdej cieczy.

Bardzo interesującą klasą cieczy tworzących szkło są ciecze jonowe (IL), które dzięki swoim wyjątkowym właściwościom, organizacji mikrostrukturalnej (wynikającej z różnych oddziaływań międzycząsteczkowych) oraz właściwościom transportowym oferują możliwe zastosowania w naukach podstawowych i technologii. Mogą one mieć potencjalne zastosowanie jako zaawansowane elektrolity w akumulatorach i urządzeniach magazynujących energię, gdzie najważniejszym parametrem jest dynamika jonów, badana głównie w funkcji temperatury (T) pod ciśnieniem atmosferycznym.

Celem tej pracy doktorskiej jest systematyczne badanie i charakterystyka szeregu IL, które wykazują LLT, pod względem właściwości termodynamicznych i dynamiki jonowej w pobliżu LLT pod ciśnieniem atmosferycznym i podwyższonym. Motywację i cel badań składających się na pracę doktorską szczegółowo omówiono we wstępie.

W rozdziale 2 przedstawiono podstawy teoretyczne planowanych prac badawczych. Zawiera on opis stanu ciekłego i LLT, uzasadnienie wyboru ILs do badania LLT oraz opis termodynamiki i dynamiki ILs pod ciśnieniem atmosferycznym i pod wysokim ciśnieniem.

W rozdziale 3 omówiono szczegóły eksperymentu i szczegółowy plan badań. Do swoich badań Pani B. Yao wybrała dwadzieścia (tetra)alkilofosfoniowych IL, z różnymi

kationami i anionami, których strukturę i podstawowe parametry fizyczne podano w tabeli 3.1. Kationy  $[P_{mmm,n}]^+$  składają się z trzech krótkich łańcuchów alkilowych o różnej długości  $m$  (od 4 do 6) i jednego długiego łańcucha o długości  $n$  (od 2 do 14). Wybrane aniony to  $[TFSI]^-$ ,  $[Cl]^-$ ,  $[BH_4]^-$ ,  $[BF_4]^-$ ,  $[Dec]^-$ ,  $[SCN]^-$ ,  $[DCA]^-$ ,  $[TAU]^-$ ,  $[BOB]^-$ ,  $[BTMPP]^-$  i  $[BEHP]^-$ . W badaniach eksperymentalnych głównymi metodami były różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) – stosowana do identyfikacji procesów zeszklenia, LLT, zimnej krystalizacji i topienia oraz szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) pod atmosferycznym i wysokim ciśnieniem – stosowana do otrzymywania widm relaksacyjnych i przewodnictwa IL. Pomiary uzupełniające przeprowadzono za pomocą: Reologii – w celu uzyskania lepkości i dynamicznego modułu ścinania, Densytometrii, Rozpraszania Ramana – w celu monitorowania zmian konformacyjnych łańcuchów alkilowych IL, Dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, zarówno SAXS, jak i WAXS) – w celu zbadania lokalnego uporządkowania, konfiguracji molekularnej i przejść fazowych w ILs. Przeprowadzono także symulacje dynamiki molekularnej (MD), aby zweryfikować mechanizmy transportu ładunku w ILs. Podstawy fizyczne, warunki eksperymentalne i metody interpretacji danych opisano szczegółowo dla DSC i BDS oraz krótko dla innych metod w rozdziale 3.

Rozumiem, że główny wkład Pani B. Yao w prace eksperymentalne, zgodnie z deklaracjami wszystkich autorów, dotyczy metod DSC i BDS.

Wyniki doświadczalne rozprawy doktorskiej opisano w rozdziałach 4-7, gdzie przedrukowano teksty publikacji [1-4] wraz z deklaracjami wszystkich autorów opisującymi ich konkretny wkład w każdą publikację.

W rozdziale 4 zaprezentowano publikację [1]. W tej pracy badano wpływ samoorganizacji kationów na dynamikę jonów w sąsiedztwie przejść ciecz-ciecz i ciecz-szkło tetraalkilofosfoniowych ILs ( $[P_{mmm,n}]^+$  ( $m$ : 4 i 6,  $n$ : 2-14)). W badaniach tych wykorzystano spektroskopię DSC, BDS i Ramana. Analizę chemiczną próbek przeprowadzono za pomocą fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF), NMR i spektroskopii masowej TOF.

W literaturze wykazano, że LLT występuje w IL składających się z kationu  $[P_{666,14}]^+$  oraz anionów  $[BH_4]^-$ ,  $[TFSI]^-$ ,  $[TCM]^-$  i  $[SCN]^-$  w wyniku tworzenia się lokalnych struktur przez amfifilowe kationy fosfoniowe.

W publikacji [1] postawiono pytanie, jaka kombinacja długości fosfoniowych łańcuchów alkilowych ILs powoduje powstawanie heterogennych mikrostruktur i LLT. Zsyntetyzowano dwie grupy fosfoniowych ILs: (i) kation  $[P_{mmm,14}]^+$  ( $m$ : 4, 6) z anionami  $[TFSI]^-$  i  $[Cl]^-$  oraz (ii) kation  $[P_{666,n}]^+$  ( $n$ : 2, 4, 6, 8, 12) w połączeniu z anionami  $[TFSI]^-$  i  $[Cl]^-$ . Na podstawie diagramów DSC wykazano, że LLT występuje w ILs grupy (i), ale nie w

grupie (ii), zatem do indukcji LLT konieczne jest  $n=14$ . Zmiana długości trzech krótkich łańcuchów z  $m=6$  na 4 powoduje wzrost entalpii LLT i temperatury  $T_{LL}$ .

Temperaturową zależność czasu relaksacji przewodności  $\tau_{\sigma}$  i przewodności stałoprądowej  $\sigma_{dc}$  zmierzono dla soli chlorkowych i TFSI kationów  $[P_{444,14}]^+$  i  $[P_{666,14}]^+$  (ILs z LLT) i kationów  $[P_{666,n}]^+$  ( $n : 2-12$ ) (ILs bez LLT) za pomocą BDS. Pokazano, że LLT jest wyraźnie widoczne na wykresie Stickela, gdzie operator Stickela wykazuje minimum, którego nie ma w odpowiednich danych ILs bez LLT. Do badania morfologii dwóch IL z i dwóch IL bez LLT wykorzystano spektroskopię Ramana. Widma Ramana ujawniły sprzężanie łańcuchów alkilowych ze względu na ich wzajemne uporządkowanie dla IL zarówno z LLT, jak i bez niego.

Tym samym w publikacji [1] wykazano, że lokalny układ łańcuchów alkilowych obserwuje się we wszystkich badanych fosfoniowych ILs, niezależnie od LLT. Cechami charakterystycznymi IL z LLT jest pik endotermiczny w skanie DSC przy ogrzewaniu i charakterystyczne zmiany zależności temperaturowej  $\tau_{\sigma}$  and  $\sigma_{dc}$  w temperaturze  $T_{LL}$ . Odkrycia te pozwalają na selekcję tetraalkilofosfoniowych IL za pomocą LLT.

Kolejnym krokiem w badaniach zawartych w pracy doktorskiej Pani B. Yao (publikacja [2]) było zbadanie wpływu wielkości i kształtu anionów oraz wysokiego ciśnienia w ILs, opartych na kationie  $[P_{666,14}]^+$ , na ich dynamikę w okolicy LLT. Wybrano sześć anionów o różnej wielkości, geometrii, elastyczności konformacyjnej i zdolności koordynacyjnej. Wykazano, że LLT występuje w fosfoniowych ILs z anionami  $[TCM]^-$ ,  $[TFSI]^-$ ,  $[TAU]^-$ ,  $[BH4]^-$  i  $[SCN]^-$ , ale nie z anionem  $[BF4]^-$ , który wykazuje zimną krystalizację. Temperatura  $T_g$  jest porównywalna we wszystkich badanych ILs, ale temperatura  $T_{LL}$  maleje wraz ze wzrostem wielkości anionów. Parametry dynamiczne  $\tau_{\sigma}$  i  $\sigma_{dc}$  oraz rozkład czasów relaksacji mierzony przy pomocy wykładnika  $\beta_{KWW}$  wyznaczono z badań przy pomocy BDS podczas izobarycznego schładzania i ściskania izotermicznego. Stwierdzono, że dla danej cieczy  $\tau_{\sigma}(T_{LL}, P_{LL})$  ma stałą wartość, czasy relaksacji  $\tau_{\sigma}$  w  $T_{LL}$  są silnie wydłużone, a ich rozkład staje się szerszy ( $\beta_{KWW}$  maleje).

W publikacji [3] badano wpływ dużych anionów na bazie fosforu z długimi łańcuchami alkilowymi ( $[BEHP]^-$  i  $[BTMPP]^-$ ) na LLT w fosfoniowych ILs zawierających kation  $[P_{666,14}]^+$  pod atmosferycznym i wysokim ciśnieniem. W poprzedniej publikacji [2] postulowano, że duże aniony w fosfoniowych ILs zapobiegają LLT, ponieważ zakłócają uporządkowanie łańcuchów alkilowych w domenach niepolarnych. Takie uporządkowanie jest wymagane dla wystąpienia LLT w tych ILs. Skany DSC dla obu ILs wykazują wyraźne

przejście ciecz-szkło, ale brak przejścia LLT. Proces relaksacji przewodnictwa badano za pomocą BDS i stwierdzono charakterystyczne zachowanie ILs bez oznak LLT. Jednakże analiza danych dielektrycznych i lepkości za pomocą równania VFT i wykresu Stickela wykazała, że chociaż wykres Stickela jest liniowy dla anionu [BEHP]<sup>-</sup>, to nie jest liniowy dla anionu [BTMPP]<sup>-</sup> i swoim kształtem przypomina IL z anionem [BOB], który w poprzedniej publikacji [2] został opisany jako IL, dla którego LLT pokrywa się z przejściem ciecz-szkło. Dodatkowo dla  $\log\tau_{\sigma}(P)$  stwierdzono zachowanie wklęsło-wypukłe (nazywane punktem przegięcia), podobne do obserwowanego w IL [P<sub>666,14</sub>][BOB]. Zasugerowano, że takie zachowanie jest charakterystyczne dla danych wysokociśnieniowych z ukrytym LLT. Zatem w publikacji [3] wykazano, że oczekiwanie, że duże aniony utrudniają LLT w ILs bazujących na kationie [P<sub>666,14</sub>]<sup>+</sup>, nie zawsze jest spełnione.

Ostatnia część pracy doktorskiej dotyczy badań mechanizmu transportu ładunku poprzez samoorganizujące się nanostruktury oraz wpływu wysokiego ciśnienia (publikacja [4] – w recenzji). Zastosowano trzy ILs złożone z tego samego kationu [P<sub>666,14</sub>]<sup>+</sup> oraz anionów o różnej wielkości i kształcie: [SCN]<sup>-</sup>, [DCA]<sup>-</sup> i [TCM]<sup>-</sup>. Zastosowano kombinację metod komplementarnych: DSC, BDS, wiskozymetrii, SAXS i WAXS, relaksometrii NMR oraz symulacji MD. Pomiary DSC wykazały obecność LLT oraz występowanie dwóch cieczy: cieczy 1 i cieczy 2 we wszystkich trzech ILs. Badania ILs z anionem [DCA]<sup>-</sup> przy pomocy XRD podczas chłodzenia i późniejszego ogrzewania potwierdziły istnienie LLT i dwóch stanów ciekłych. Mechanizm transportu ładunku w sąsiedztwie przejść ciecz-ciecz i ciecz-szkło badano za pomocą BDS. Wykazano, że zależność temperaturowa czasu relaksacji przewodnictwa jest zgodna z prawem VFT w cieczy1 i zmienia się w zachowanie typu Arrheniusa w cieczy 2 poniżej TLL przy wyższej energii aktywacji. W stanie szklistym poniżej T<sub>g</sub> pozostaje zależność typu Arrheniusa, ale z niższą energią aktywacji. Czasy relaksacji strukturalnej  $\tau_{\alpha}$  mierzono za pomocą TMDSC i reologii dla IL zawierającego anion [DCA]<sup>-</sup>. Porównano czasy relaksacji strukturalnej  $\tau_{\alpha}$  i przewodnictwa  $\tau_{\sigma}$ . W cieczy1 te dwa czasy były prawie identyczne, co wskazuje, że mechanizm transportu ładunku opiera się na dyfuzji podjednostek molekularnych (mechanizm nośnika) i jest kontrolowany przez lepkość układu. Poniżej TLL w cieczy 2  $\tau_{\alpha}$  staje się wolniejsze od  $\tau_{\sigma}$ . Rozbieżność czasów mierzonych parametrem  $R=\log[\tau_{\alpha}(T_g)/\tau_{\sigma}(T_g)]$  wynosi dla wszystkich badanych ILs około 3. Wyjaśniono to faktem, że  $\tau_{\alpha}$  w cieczy 2 wynika głównie z relaksacji szkieletu utworzonego przez długie łańcuchy alkilowe kationu, a transport ładunku wynika ze stosunkowo szybkiego

przemieszczania się anionu przez utworzone kanały. Model ten potwierdzono pomiarami dyfuzji translacyjnej kationu w cieczy 2  $[P_{666,14}][DCA]$  za pomocą relaksometrii  $^1H$  NMR. Wykazano, że  $D_{trans}$  kationu zwalnia w TLL i pozostaje praktycznie stały w niższych temperaturach. Wysokociśnieniowe pomiary BDS w połączeniu z symulacjami MD wykazały, że nanostruktura domen kationowych  $[P_{666,14}]^+$  zależy od wielkości anionów i ciśnienia, a dyfuzja anionów staje się szybsza wraz ze wzrostem ciśnienia. Zatem w badanych ILs szybki transport ładunku poniżej TLL jest odprężony od relaksacji strukturalnej i lepkości, można go regulować ciśnieniem i zależy od wielkości anionów i historii termicznej próbki.

W rozdziale 8 (Conclusion) wszystkie ważne wyniki pracy zostały szczegółowo omówione (11 stron) i umieszczone w perspektywie literaturowej. Przedstawiono także krótką perspektywę badań.

Badania przedstawione w tej rozprawie należą do wiodących tematów z zakresu nanostruktury i przewodnictwa cieczy jonowych oraz przejścia ciecz-ciecz.

Treść pracy jest ściśle zgodna z tytułem.

Moim zdaniem najważniejszymi nowymi osiągnięciami i wnioskami tej pracy doktorskiej są:

- systematyczne badania LLT w serii fosfoniowych ILs pokazujące wpływ struktury kationu i anionu na LLT,
- przedstawienie dowodów na to, że długość łańcucha alifatycznego  $C_{14}$  kationu  $[P_{mmm,14}]^+$  jest kluczowa dla tworzenia niepolarnych uporządkowanych domen i występowania LLT,
- pokazanie, że poniżej LLT w cieczy 2 czasy relaksacji strukturalnej i przewodności rozprzegają się i zasugerowanie mechanizmu transportu jonów,
- wykazanie, że różne aniony powodują różny wpływ ciśnienia na transport jonów i nanostrukturę cieczy 2.

Wszystkie nowe i bardzo interesujące wyniki są krytycznie omawiane w ramach dostępnych modeli i porównywane z literaturą. Uzyskane wyniki są bardzo ważne dla lepszego zrozumienia zależności pomiędzy dynamiką, nanostrukturą i termodynamiką ILs a naturą mechanizmów transportu ładunku w tych materiałach.

Pierwsza część wprowadzająca pracy doktorskiej (strony 10-42), która składa się z wprowadzenia do fizyki ILs, przejść ciecz-ciecz i ciecz-szkło, opisu modeli fenomenologicznych stosowanych w analizie danych oraz technik eksperymentalnych stosowanych do otrzymywania danych jest bardzo dobrze zaplanowana i napisana i wskazuje

na bardzo szerokie i głębokie zrozumienie przez Autorkę dziedziny ILs i LLT. Ta część będzie bardzo przydatna nawet dla czytelnika mniej doświadczonego w tej dziedzinie. Czytając tę część, możemy w pełni docenić ogólną wiedzę Autorki w tej dziedzinie.

W trakcie studiów doktoranckich Pani Beibei Yao stała się ekspertem w zakresie termodynamicznego opisu dynamiki przechłodzonych ILs, LLT oraz metod dynamicznych i termodynamicznych stosowanych do otrzymywania danych w szerokim zakresie T-P. Dała się poznać jako osoba bardzo utalentowana i pracowita, posiadająca wysokie umiejętności teoretyczne i eksperymentalne, zdolna do samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych. Wykazała się także dużą umiejętnością współpracy z innymi.

Wartość naukowa prezentowanej rozprawy doktorskiej jest bardzo wysoka. Autorka zajęła się ważnymi kwestiami z zakresu ILs i LLT, uzyskując bardzo interesujące, nowe i ważne wyniki. Wszystko to doprowadziło do ważnych wniosków dotyczących roli składu chemicznego i mikrostruktury w dynamice relaksacji i LLT wybranej klasy ILs. Nie mam wątpliwości, że nowe, bardzo interesujące wyniki uzyskane przez Kandydatkę zasadniczo poszerzają naszą wiedzę i zrozumienie na temat związku LLT z parametrami strukturalnymi, dynamicznymi i termodynamicznymi ILs tworzących szkło.

Jestem w pełni przekonany, że rozprawa doktorska pt. "The Liquid-Liquid Phase transition in Ionic Liquids at Ambient and Elevated Pressure" autorstwa Pani Beibei Yao spełnia wszelkie wymogi formalne i naukowe (art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie podstawy i nauki (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z uzup.)) i rekomenduję kontynuowanie dalszych etapów postępowania niezbędnego do uzyskania stopnia doktora.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.

#### Uzasadnienie

Praca doktorska mgr Beibei Yao składa się z 4 publikacji wieloautorskich opublikowanych w czasopismach naukowych o wysokiej randze. W trzech publikacjach Pani Beibei Yao jest pierwszą autorką. Zatem jej wkład w te publikacje jest dominujący. Ponadto była ona współautorką 5 publikacji niezwiązanych z jej rozprawą doktorską w czołowych czasopismach naukowych. Jest bardzo aktywnym naukowcem, prowadzącym bardzo wysokiej jakości badania naukowe. Jestem w pełni przekonany, że jej rozprawa doktorska zasługuje na to wyróżnienie.

Poznań, 20 września 2023 r.



Prof. dr hab. Adam Patkowski