

Dr inż. Maciej Dranka

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

AUTOREFERAT

ZAŁĄCZNIK 2

DO WNIOSKU O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

Warszawa, 29.01.2018

SPIS TREŚCI

1. Imię i Nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):.....	3
a) tytuł osiągnięcia naukowego,.....	3
b) Wykaz publikacji (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania) stanowiących osiągnięcie naukowe:.....	4
c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.	5
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.....	26

1. Imię i Nazwisko

Maciej Dranka

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Wykształcenie i stopnie naukowe

Stopień magistra 2002, magister inżynier technologii chemicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, tytuł pracy magisterskiej: „*Synteza, budowa i reaktywność kompleksów metali grupy III z zasadami Schiffa*”; kierujący pracą: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Stopień doktora 2007, doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Rozprawa doktorska „*Badania nad syntezą, budową i reaktywnością kompleksów metali grup głównych z zasadami Schiffa*”; promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński, Politechnika Warszawska; recenzenci: prof. dr hab. Piotr Sobota, Uniwersytet Wrocławski, prof. dr hab. inż. Antoni Pietrzykowski, Politechnika Warszawska

Dyplom kwalifikacji pedagogicznych do pracy nauczycielskiej

Dyplom uzyskany w dniu 11 lipca 2006 r. po ukończeniu dwuletniego Międzywydziałowego Studium Pedagogicznego na Politechnice Warszawskiej

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

Od 1.06.2007 Zatrudnienie na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Podstawą osiągnięcia habilitacyjnego jest cykl 10 powiązanych tematycznie artykułów naukowych (H1-H10), opublikowanych w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports (JCR). Pełne teksty publikacji oraz oświadczenia autorów określające indywidualny wkład w powstanie prac znajdują się w Załącznikach 4 i 5.

a) TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO,

„BADANIA STRUKTURY FAZ KRystalicznych SOLI LITOWYCH I SODOWYCH Z ANIONAMI HETEROCYKlicZNYMI W ZASTOSOWANIU DO CHARAKTERYZACJI ELEKTROLITÓW BATERyjNYCH”

b) WYKAZ PUBLIKACJI (AUTOR/AUTORZY, TYTUŁ/TYTUŁY PUBLIKACJI, NAZWA WYDAWNICTWA, ROK WYDANIA) STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE:

Objaśnienia skrótów: Ozn. - oznaczenie zgodne z załącznikami 2-5, * - autor korespondencyjny publikacji, IF – współczynnik wpływu czasopisma (*Impact Factor*) z roku publikacji (dla publikacji H7-H10 przyjęto *Impact Factor* z roku 2016)

- **Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) wymienione w porządku chronologicznym zgodnie z rokiem opublikowania**

Ozn.	Publikacja
[H1]	M. Dranka*, L. Niedzicki, M. Kasprzyk, M. Marcinek, W. Wieczorek, J. Zachara, <i>An insight into coordination ability of dicyanoimidazolato anions toward lithium in presence of acetonitrile. Crystal structures of novel lithium battery electrolyte salts</i> , Polyhedron 51 (2013) 111–116. IF = 2,047
[H2]	L. Niedzicki*, E. Karpierz, M. Zawadzki, M. Dranka, M. Kasprzyk, A. Zalewska, M. Marcinek, J. Zachara, U. Domańska, W. Wieczorek, <i>Lithium cation conducting TDI anion-based ionic liquids</i> , Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 11417–11425. IF = 4,493
[H3]	A. Plewa-Marczewska*, T. Trzeciak, A. Bitner, L. Niedzicki, M. Dranka, G. Z. Żukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, <i>New Tailored Sodium Salts for Battery Applications</i> , Chem. Mater. 26 (2014) 4908–4914. IF = 8,354
[H4]	P. Jankowski, M. Dranka*, G. Z. Żukowska*, J. Zachara, <i>Structural Studies of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate-Glyme Solvates. 1. From Isolated Free Ions to Conductive Aggregated Systems</i> , J. Phys. Chem. C 119 (2015) 9108–9116. IF = 4,509
[H5]	P. Jankowski, M. Dranka*, G. Z. Żukowska*, <i>Structural Studies of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate-Glyme Solvates. 2. Ionic Aggregation Modes in Solution and PEO Matrix</i> , J. Phys. Chem. C 119 (2015) 10247–10254. IF = 4,509
[H6]	P. Jankowski, G. Z. Żukowska*, M. Dranka, M. J. Marczewski, A. Ostrowski, J. Korczak, L. Niedzicki, A. Zalewska, W. Wieczorek, <i>Understanding of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate-Poly(ethylene oxide) System: Influence of the Architecture of the Solid Phase on the Conductivity</i> , J. Phys. Chem. C 120 (2016) 23358–23367. IF = 4,536
[H7]	A. Bitner-Michalska, G. M. Nolis, G. Żukowska, A. Zalewska, M. Poterała, T. Trzeciak, M. Dranka, M. Kalita, P. Jankowski, L. Niedzicki, J. Zachara, M. Marcinek, W. Wieczorek*, <i>Fluorine-free electrolytes for all-solid sodium-ion batteries based on percyano-substituted organic salts</i> , Sci Rep 7 (2017) 40036. IF = 4,259
[H8]	P. Jankowski*, M. Dranka, W. Wieczorek, P. Johansson*, <i>TFSI and TDI Anions: Probes for Solvate Ionic Liquid and Disproportionation-Based Lithium Battery Electrolytes</i> , J. Phys. Chem. Lett. 8 (2017) 3678–3682. IF = 9,353
[H9]	M. Dranka*, G. Z. Żukowska, P. Jankowski, A. Plewa-Marczewska, T. Trzeciak, J. Zachara, <i>Coordination Abilities of TDI Anion Toward Sodium Cation – Structural and Spectroscopic Studies of Solid and Liquid Glyme-Solvated Electrolyte Systems</i> , J. Phys. Chem. C 121 (2017) 26713–26721. IF = 4,536
[H10]	M. Dranka*, P. Jankowski, G. Z. Żukowska, <i>Snapshots of the Hydrolysis of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate-Glyme Solvates. Impact of Water Molecules on Aggregation Processes in Lithium-Ion Battery Electrolytes</i> , J. Phys Chem C (2018), DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11145. IF = 4,536

**c) OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z
OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA.**

Wstęp i omówienie celu naukowego prac

Szybkiemu wzrostowi zapotrzebowania na nowoczesne baterie litowo-jonowe towarzyszą intensywne poszukiwania nowych soli, które mogą posłużyć do otrzymywania ciekłych oraz stałych elektrolitów o korzystniejszych parametrach użytkowych.¹ Równolegle trwają także badania nad modyfikacją i zastosowaniem znanych oraz nowych klas soli, które lepiej sprawdziłyby się jako nośniki ładunku w elektrolitach przyszłych baterii sodowo-jonowych.² Baterie tego typu miałyby szansę zastąpić obecne użytkowane baterie litowo-jonowe.³ Niestety wykorzystywane komercyjnie w bateriach litowych sole: chloran(VII) litu i heksafluorofosforan litu (LiPF_6) oraz ich roztwory w rozpuszczalnikach aprotycznych takich jak węglany alifatyczne czy też estry dimetylowe poliglikoli etylenowych (glimy) cechują się szeregiem ograniczeń. Na przykład obecność nadchloranów w elektrolicie niesie ze sobą ryzyko wybuchu baterii.⁴ Aniony heksafluorofosforanowe przyczyniają się natomiast do silnej korozji kolektorów ładunku,⁵⁻⁶ a w reakcji z wodą, podobnie jak aniony tetrafluoroboranowe, tworzą niebezpieczny fluorowodór.⁷⁻⁸ Dlatego oczekuje się, że nowe sole będą charakteryzowały się zarówno lepszym przewodnictwem jonowym jak i zwiększoną stabilnością termiczną i elektrochemiczną w warunkach pracy baterii przy równoczesnym bezpieczeństwie użytkowania.⁹ Badania nowych soli nastawione są przede wszystkim na ocenę i optymalizację parametrów elektrochemicznych takich jak przewodność czy też liczba przenoszenia kationów. Charakterystyka strukturalna, która może dostarczyć wielu cennych informacji o właściwościach i budowie związków często schodzi na drugi plan, a ogólna liczba opublikowanych prac w tym zakresie jest niewielka bądź prace te odnoszą się do badań czysto teoretycznych, rzadko weryfikowanych eksperymentalnie.¹⁰⁻¹³ W czasie, kiedy zająłem się tematyką badań strukturalnych elektrolitów z anionami heterocyklicznymi opisane w literaturze prace wsparte pomiarami dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach związków dotyczyły jedynie innych klas soli: nadchloranów,¹⁴ soli z anionem typu AF_x (heksafluoroarsenianów¹⁵⁻¹⁶ i tetrafluoroboranów¹⁷), soli kwasów perfluoroalkilosulfonowych (np. LiCF_3SO_3)¹⁸ oraz soli z anionami bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowymi (TFSI).¹⁹ Autorzy wskazywali, że struktury krystaliczne dostarczają cennych informacji o oddziaływaniach pomiędzy kationami a anionami i centrami donorowymi rozpuszczalnika, dzięki czemu mogą służyć jako modele solwatów występujących w elektrolitach baterii;^{18,20} mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia mechanizmu transportu jonów w elektrolitach polimerowych oraz optymalizacji ich właściwości;^{15,21} są użyteczne jako modele solwatów w elektrolitach stężonych, szczególnie w połączeniu z badaniami spektroskopowymi i temperaturowymi;¹⁴ czy też mogą stanowić punkt wyjścia do obliczeń teoretycznych.²² Należy

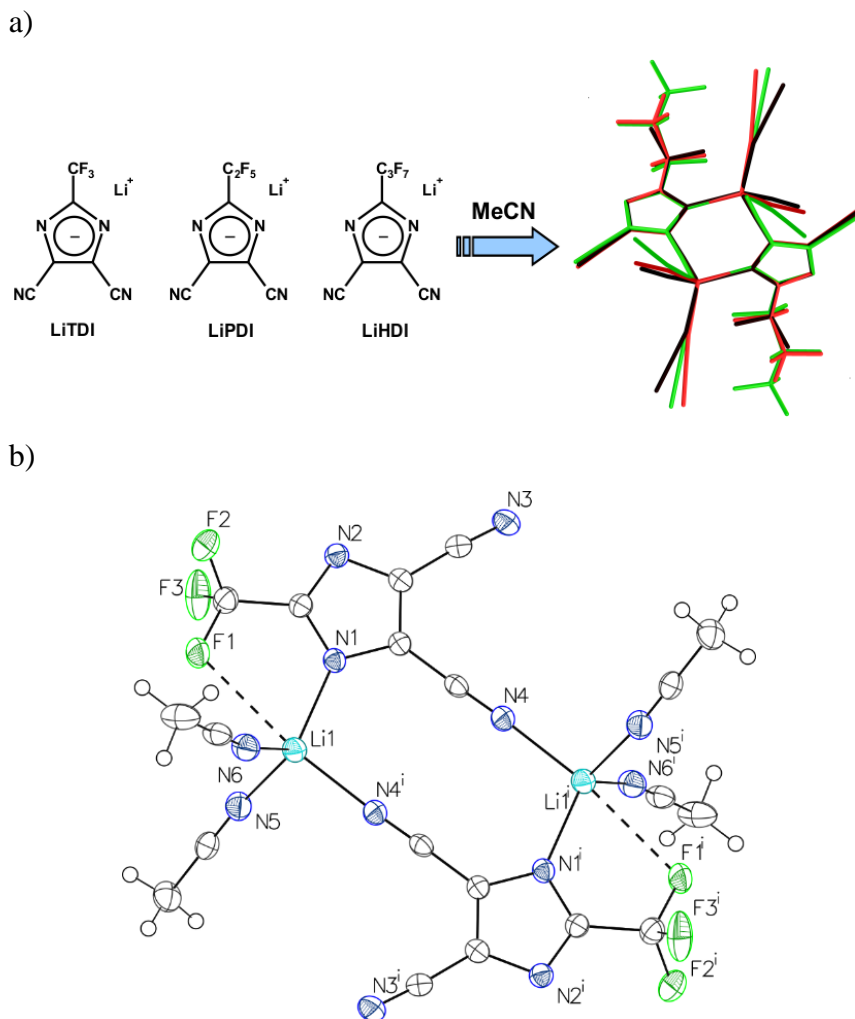
podkreślić, że poznanie czynników wpływających na lokalną budowę elektrolitu, a więc jego budowę supramolekularną oraz powstawanie asocjacji jest kluczowe do zrozumienia mechanizmu transportu ładunków, szczególnie w elektrolitach stałych oraz silnie stężonych. Wraz ze wzrostem stężenia soli postępująca asocjacja i agregacja ogranicza liczbę nośników ładunku oraz powoduje wzrost lepkości zmniejszając przy tym ruchliwość jonów. Znajomość budowy sfery koordynacyjnej kationu oraz otoczenia anionów umożliwia zrozumienie zachodzących w elektrolicie procesów solwatacji i asocjacji prowadzących do powstawania agregatów.²³ Badania strukturalne pozwalają na określenie zdolności koordynacyjnych anionów i ich konkurencyjności w sferze koordynacyjnej kationu w stosunku do cząsteczek rozpuszczalników.²² Dlatego korelacja wyników badań strukturalnych z parametrami elektrochemicznymi powinna być jednym z głównych zadań mających na celu charakteryzację nowych anionów do zastosowań bateryjnych. W ostatnim czasie stwierdzono również, że elektrolity zawierające bardzo stężone roztwory soli litowych i sodowych bądź oparte na stopionych solach litu, a więc zawierające silnie zagregowane motywy strukturalne, charakteryzują się szeregiem unikalnych cech. Do najważniejszych zalet stężonych elektrolitów należy zaliczyć zwiększone bezpieczeństwo użytkowania baterii, możliwość stosowania tanich aluminiowych kolektorów ładunków, wzrost stabilności warstwy pasywacyjnej SEI na powierzchni elektrod czy też zwiększenie okna stabilności elektrochemicznej poprzez ograniczenie ilości wolnego rozpuszczalnika przy elektrodzie i jego rozkładu w procesie elektrodowym.²⁴⁻²⁵

W roku 2010 prof. Armand zaproponował, aby sole takie jak 2-trifluorometano-4,5-dicyjanoimidazolanu litu (LiTDI), czyli zawierające aniony heteroaromatyczne podstawione grupami nitrylowymi i perfluoroalkilowymi dokładniej przetestować pod kątem właściwości elektrochemicznych oraz ich potencjalnego zastosowania w elektrolitach.²⁶⁻²⁸ Badania dotyczące charakteryzacji elektrochemicznej i praktycznego zastosowania soli litowych i sodowych z anionem TDI^- zawierającym w swojej budowie fragment dicyjanoimidazolowy były w tym okresie tematem wielu prac prowadzonych w mojej macierzystej jednostce, w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w zespole prof. Wieczorka. Brak było jednak badań dotyczących charakterystyki strukturalnej tych soli. W ramach ścisłej współpracy, którą podjąłem z grupą prof. Wieczorka, podjąłem się przeprowadzenia badań rentgenograficznych służących poznaniu właściwości koordynacyjnych anionowych ligandów heterocyklicznych takich jak aniony 4,5-dicyjanoimidazolowe. Celem prowadzonych przeze mnie badań strukturalnych, które miały charakter badań podstawowych stało się zrozumienie relacji pomiędzy strukturą dicyjanoimidazolanów a ich parametrami elektrochemicznymi. Omawiana grupa anionów zawiera w swojej budowie pięcioczłonowy aromatyczny pierścień *N*-heterocykliczny podstawiony grupami nitrylowymi. Anion dicyjanoimidazolowy posiada łącznie cztery azotowe centra donorowe zdolne do koordynacji kationów metali. Ponadto silna delokalizacja ładunku w

obrębie zarówno pierścienia imidazolowego jak i samych grup nitrylowych powoduje, że charakteryzuje się on bardzo słabymi właściwościami zasadowymi. Dodatkowo zdolności koordynacyjne anionu mogą być modyfikowane poprzez wprowadzenie kolejnych centrów donorowych bądź innych podstawników. Sole litowe i sodowe z takimi anionami heteroaromatycznymi wydają się więc interesującą alternatywą w stosunku do obecnie używanych i badanych w zastosowaniach bateryjnych związków. Obserwowany sposób agregacji i stopień asocjacji, wpływający w dużej mierze na przewodnictwo i liczby przenoszenia kationu, silnie zależy od właściwości koordynacyjnych anionu, jego zdolności do tworzenia sieci wiązań wodorowych oraz dopasowania do właściwości kwasowych kationu. Zarówno w stałych jak i ciekłych elektrolitach należy oczekiwać współistnienia wielu indywiduów, takich jak kationy solwatowane wyłącznie przez cząsteczki rozpuszczalnika i izolowane aniony, pary jonowe, w których sfera koordynacyjna kationu uzupełniona jest cząsteczkami rozpuszczalnika, oraz dimery i różne agregaty w postaci polimerów koordynacyjnych różniących się stosunkiem molowym soli do rozpuszczalnika. Wraz ze wzrostem stężenia soli i zmniejszaniem ilości centrów donorowych rozpuszczalnika powinno obserwować się przesunięcie równowagi w kierunku wyższych agregatów, aż do układów o budowie polimerycznej, w postaci łańcuchów, wstęg, warstw lub sieci trójwymiarowych. Obserwowany stopień agregacji powinien zależeć zarówno od właściwości koordynacyjnych anionu jak i zastosowanego rozpuszczalnika. Ponadto, jak wskazują inni autorzy, obserwowane w fazie stałej oddziaływania jonowe i donorowo-akceptorowe warunkujące budowę krystaliczną soli decydują także o lokalnym uporządkowaniu fragmentów strukturalnych w stopionych oraz stężonych roztworach soli. Zachodzi zatem potrzeba określenia zdolności nowych anionów do wiązania się w sferze koordynacyjnej kationu w obecności cząsteczek rozpuszczalników takich jak węglany alifatyczne, etery dimetylowe poliglikoli etylenowych czy też etery koronowe. Problem ten w przypadku anionów dicyjanoimidazolowych nie był wcześniej badany. Kwestią kluczową było zatem poszukiwanie i przeanalizowanie budowy faz krystalicznych zawierających poszczególne motywy strukturalne, które następnie mogłyby posłużyć jako wzorce do badań na układach ciekłych i polimerowych. Dlatego też, w celu określenia zdolności koordynacyjnych tej grupy ligandów prześledziłem sposoby ich organizacji w fazie stałej, zbadalem czynniki rządzące ich agregacją oraz skorelowałem strukturę krystaliczną, charakterystykę spektroskopową i termiczną soli i ich adduktów, aby uzyskać jak najwięcej informacji o sposobie koordynacji kationów przez aniony w elektrolitach opartych o tę klasę soli, a motywem przewodnim badań przedstawionych w tytułowym cyklu prac było poszukiwanie odpowiedzi na pytanie o relację struktura-właściwości nowych anionów heterocyklicznych. Wnioski wynikające z tych badań pozwalają na modelowanie lokalnej budowy elektrolitów z tymi anionami oraz umożliwiają w efekcie projektowanie elektrolitów stałych i ciekłych o pożądanym parametrach.

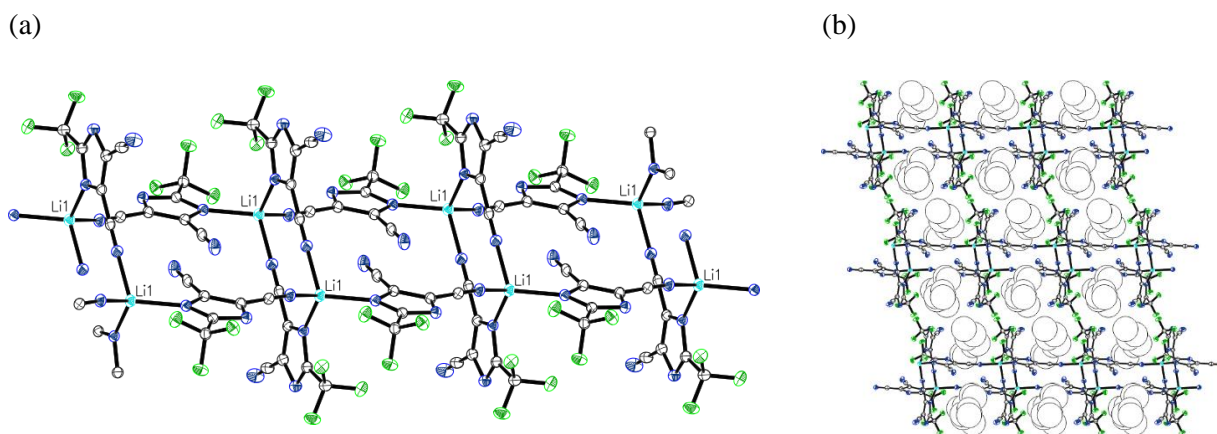
Omówienie osiągniętych wyników**Badania strukturalne soli litu z anionami dicyjanoimidazolowymi.**

Prowadzone dotychczas badania nad solami imidazolowymi litu skupiały się przede wszystkim na obiecujących parametrach elektrochemicznych elektrolitów z tym typem anionu.^{26,29-31} Przeprowadzone przez mnie badania strukturalne wykazały, że sole zawierające anion 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolowy (TDI⁻) są niezwykle interesujące od strony samej ich budowy krystalicznej, ponieważ cechują się dużą różnorodnością połączeń. Pierwszymi scharakteryzowanymi strukturalnie solami litowców, które zawierają w swojej budowie anion heterocykliczny z fragmentem dicyjanoimidazolowym są opublikowane w pracy [H1] solваты z acetonitrylem. Wykazałem, że budowa soli litowych z anionem imidazolowym podstawionym grupami perfluoroalkilowymi o wzorze $[\text{Li}(\text{L})(\text{MeCN})_2]_2$, (gdzie $\text{L} = \text{TDI}^-$, PDI^- lub HDI^-) oparta jest na tym samym motywie strukturalnym dimeru z podwójnym mostkiem litowym (Rysunek 1).



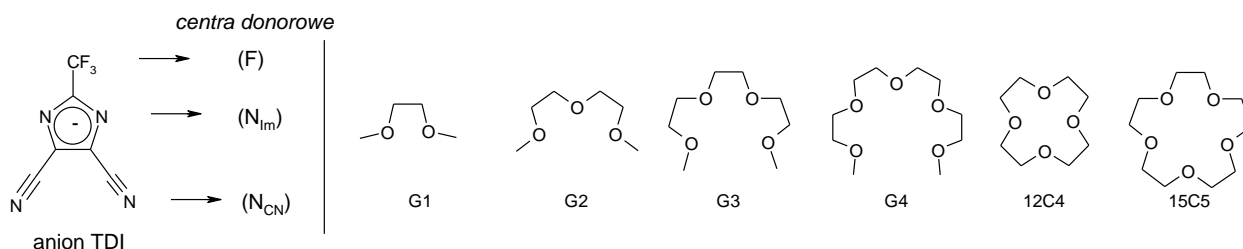
Rysunek 1. (a) Wzory perfluoroalkilowych pochodnych anionu dicyjanoimidazolowego opisanych w pracy H1, (b) rysunek zaczerpnięty z pracy H1 przedstawiający strukturę adduktu $[\text{Li}(\text{TDI})(\text{MeCN})_2]_2$.

W solwatach soli LiTDI z acetonitrylem ligandy TDI^- wiążą się niesymetrycznie z dwoma kationami litu poprzez atom azotu pierścienia imidazolowego i atom azotu sąsiadującej grupy nitrylowej. Resztę sfery koordynacyjnej kationów uzupełniają cząsteczki rozpuszczalnika, w tym przypadku acetonitrylu. Omawiane aniony heterocykliczne są miękkimi zasadami o silnie zdelokalizowanym ładunku, z potencjalnymi czterema centrami donorowymi, których zasadowość jest mniejsza niż zasadowość grup nitrylowych w elektrycznie obojętnych cząsteczkach acetonitrylu. Analiza danych strukturalnych, potwierdzonych kolejnymi badaniami pokazała, że zasadowość centrów w takim układzie maleje w szeregu: $N_{\text{MeCN}} > N_{\text{CN}} > N_{\text{imidazol}}$, natomiast zbliżony do siebie sposób ułożenia grup perfluoroalkilowych w kryształach omawianych związków jest najprawdopodobniej wynikiem występowania słabego oddziaływania atomu fluoru z kationem litu. Kontakty $\text{Li}\cdots\text{F}$ w omawianych strukturach mieszczą się w granicach 2,70-2,78 Å. Oddziaływanie kationu metalu z fluorem uzupełnia sferę koordynacyjną wspomagając wiązanie anionu przez atom azotu pierścienia imidazolowego. Tworzący się centralny, praktycznie płaski, dziesięciocłonowy pierścień $\text{Li}(\text{NCCN})_2\text{Li}$ widoczny w strukturze dimeru jest podstawowym motywem strukturalnym, który można zaobserwować w strukturach krystalicznych wielu innych solwatów dicyjanoimidazolanów. Jest on widoczny na przykład w budowie opublikowanych w pracy **H2** polimerycznych anionów znalezionych w soli litowej z anionem TDI^- , w której obok kationów litu występują kationy imidazoliowe. Układy takie można otrzymać w prosty sposób przez rozpuszczenie soli LiTDI w cieczach jonowych o wzorze ogólnym XMI^+TDI^- jako rozpuszczalniku (gdzie XMI^+ = kation *N,N*-metylopropyloimidazoliowy: PMIm^+ lub *N,N*-metylobutyloimidazoliowy: BMI^+). Pomimo obiecującej przewodności jonowej mieszanych soli imidazoliowo-litowych, próba rozpuszczenia większej ilości soli LiTDI w cieczy jonowej bardzo szybko prowadzi do spadku przewodności. Jak pokazała analiza struktury tych układów, jest to bezpośrednim wynikiem związania wszystkich kationów litowych w zagregowaną podsić anionową. Analiza struktury krystalicznej soli o stechiometrii $\text{Li}^+:\text{XMI}^+:\text{TDI}^-=1:1:2$ (gdzie XMI^+ = PMIm^+ lub BMI^+) otrzymanej z takiego układu pokazała formowanie się bardzo interesujących motywów strukturalnych w postaci jednowymiarowych polianionowych wstęp o wzorze ogólnym $[\text{Li}(\text{TDI})_2]_n^{n-}$ pokazanych na Rysunku 2a.



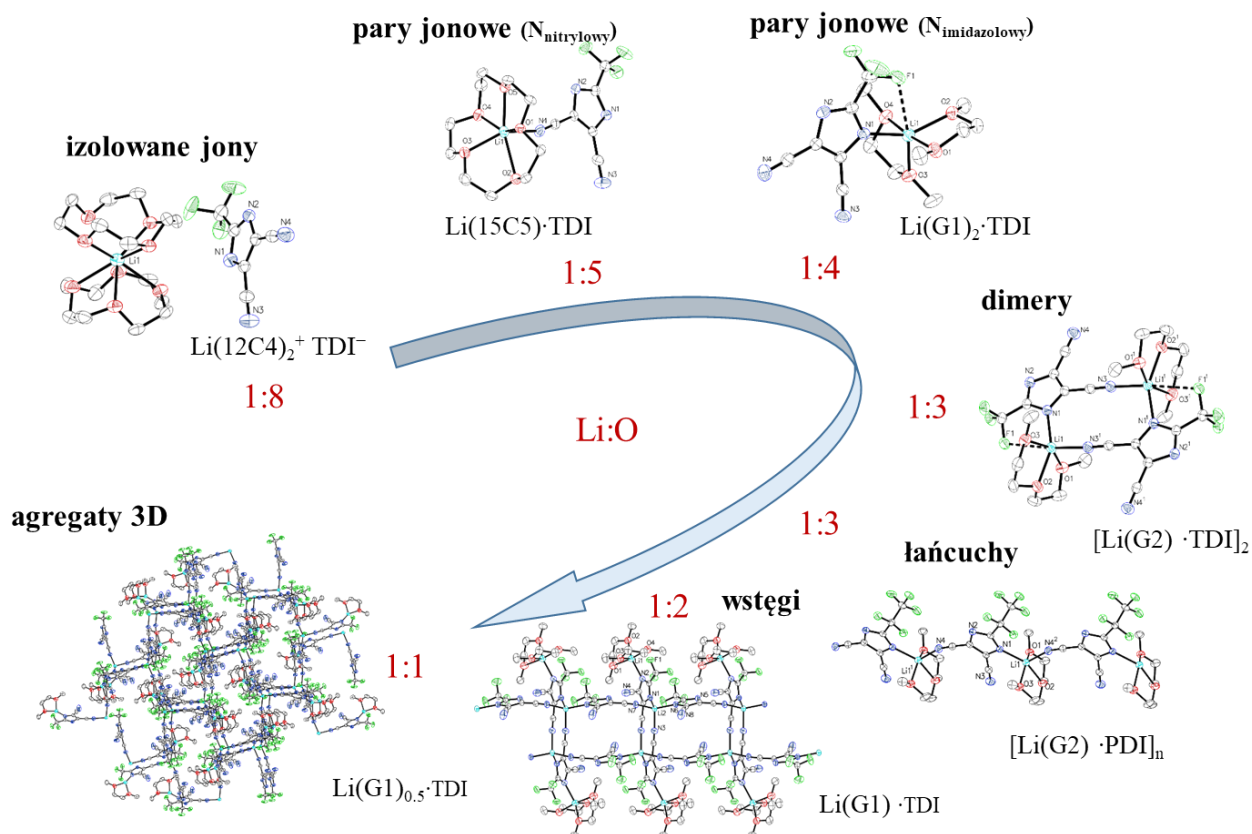
Rysunek 2. (a) Budowa anionowych polimerów koordynacyjnych o wzorze $[\text{Li}(\text{TDI})_2]_n^{n-}$ obserwowanych w strukturach soli $\text{Li}_{0,5}\text{BMIm}_{0,5}\text{TDI}$ i $\text{Li}_{0,5}\text{PMIm}_{0,5}\text{TDI}$ opisanych w pracy **H2**, (b) upakowanie sieci krystalicznej z pokazaniem kationów imidazoliowych zajmujących przestrzeń pomiędzy łańcuchami polianionów.

Kationy litu o czworościennej budowie sfery koordynacyjnej połączone są poprzez dwa mostkowe ligandy TDI^- , tworząc wspomnianą wcześniej charakterystyczną podjednostkę z dziesięciocłonowym pierścieniem $\text{Li}(\text{NCCN})_2\text{Li}$, która następnie łączy się poprzez kolejne aniony TDI^- tworząc ujemnie naładowaną strukturę polimeryczną o wzorze $[\text{Li}(\text{TDI})_2]_n^{n-}$. Łańcuchy w strukturze kryształu ułożone są kolumnowo tworząc luki dla kationów imidazoliowych (Rysunek 2b). Zdolność anionów dicyjanoimidazolowych do tworzenia zagregowanych podsieci anionowych zainspirowała mnie to do podjęcia systematycznych prób poszukiwania układów, w których przy wysokich stężeniach soli obok polianionów obecne będą zamiast kationów imidazoliowych kationy litu zdolne do przenoszenia ładunku w elektrolicie. Założyłem, że będzie to wymagało zastosowania rozpuszczalnika aprotycznego o odpowiednio dobranej liczbie donorowej, który może konkurować z anionami imidazolowymi o miejsce w sferze koordynacyjnej kationu. Do badań wybrałem etery dimetylowe glikoli polietylenowych (glimy) o różnych długościach łańcucha polieterowego (G1-G4) często testowane jako rozpuszczalnik w elektrolitach baterii litowo-jonowych, poli(tlenek etylenu) (PEO) oraz dodatkowo etery koronowe (Rysunek 3).



Rysunek 3. Wzory cząsteczkowe glimów (G1-G4) oraz eterów koronowych użytych w badaniach opisanych w pracach **H4–H5**.

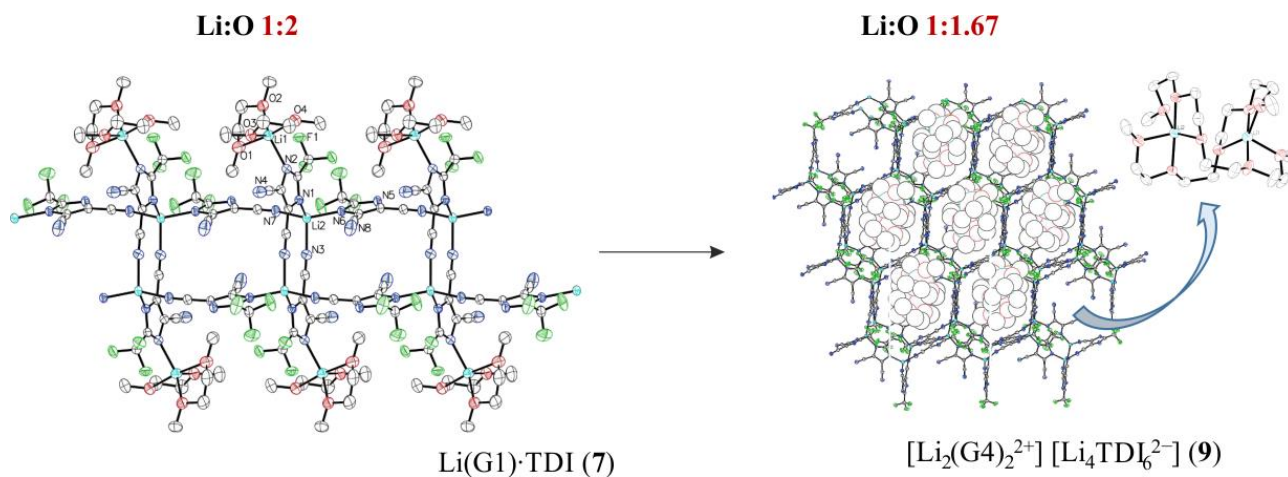
Wyniki moich badań opublikowane w pracach **H4-H5** rzuciły zupełnie nowe światło na problem agregacji soli z anionami heterocyklicznymi i umożliwiły określenie właściwości koordynacyjnych anionów dicyjanoimidazolowych w stosunku do litu w obecności cząsteczek poliglikoli jako rozpuszczalnika. W pracy **H4** szczegółowo przeanalizowałem motywy strukturalne obecne w budowie dziesięciu krystalicznych solwatów LiTDI z glimami i wykazałem, że proces agregacji postępuje wraz ze zmniejszeniem liczby dostępnych centrów donorowych eteru w stosunku do kationów litu w kierunku zaznaczonym na Rysunku 4 strzałką.



Rysunek 4. Poglądowy schemat agregacji solwatów soli LiTDI zachodzącej w fazie stałej w obecności estrów dimetylowych poliglikoli etylenowych (glimów) i eterów koronowych opisany szczegółowo w pracy **H4**.

Co więcej, obserwowane motywy strukturalne wydają się być zależne bezpośrednio od stosunku molowego Li:O, a nie od długości łańcucha użytego glimu. Świadczą o tym, na przykład, analogiczne struktury par jonowych tworzących się przy stosunku Li:O równym 1:4 oznaczone numerami **3** i **4** w pracy **H2**, bądź wstęg przy stosunku 1:2 (związki **7** i **8** opisane w pracy **H4**), gdzie w każdej parze solwatów jedna cząsteczka triglimu (G3) została zastąpiona dwiema cząsteczkami monoglimu (G1) bez zmiany sposobu koordynacji anionu imidazolowego do kationu litu. Odkryłem także, że przy stosunku Li:O równym lub mniejszym niż 1:2 w strukturach krystalicznych solwatów LiTDI z glimami występują kationy litu o zróżnicowanym otoczeniu ligandowym. Dokładna analiza strukturalna pozwoliła mi na sformułowanie niezwykle istotnego wniosku: przy odpowiednim

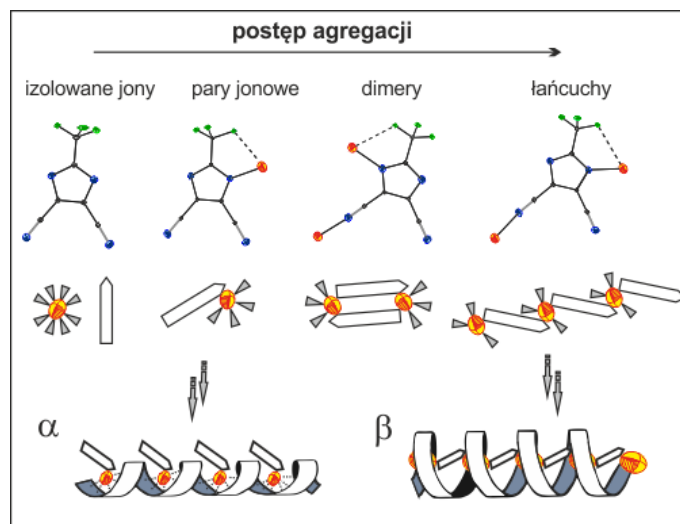
deficycie eterowych centrów donorowych następuje dysproporcjonacja centrów kwasowych i związane z tym zróżnicowanie otoczenia ligandowego wokół kationów litu w taki sposób, że część kationów koordynowana jest samymi anionami TDI^- , podczas gdy pozostałe kationy litu posiadają w swoim otoczeniu przewagę ligandów tlenowych. Dobrym przykładem jest struktura solwatu **7** o wzorze $\text{Li}(\text{G1})\text{TDI}$ pokazana tutaj na Rysunku 5.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie procesu agregacji połączonego z równoczesnym utworzeniem solwatowanych kationów litowych zachodzącego podczas obniżania stosunku molowego Li:O. Rysunki solwatów **7** i **9** zaczerpnięto z pracy **H4**.

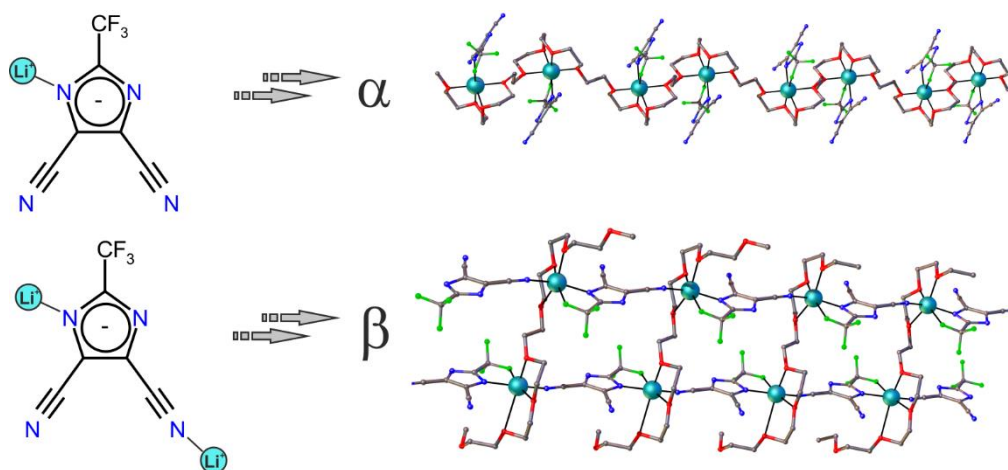
W strukturze solwatu $\text{Li}(\text{G1})\text{TDI}$ (**7**) można wyróżnić główny motyw strukturalny w postaci polianionowej wstęgi, identycznej jak znaleziona w solach imidazoliowo-litowych $\text{Li}_{0,5}\text{PMIm}_{0,5}\text{TDI}$ i $\text{Li}_{0,5}\text{BMIm}_{0,5}\text{TDI}$ z pracy **H2**. Przy czym tutaj jest ona dodatkowo dekorowana kationami litu związanymi z dwiema cząsteczkami monoglimu. Terminalny kation litu o takiej budowie ma możliwość dużo łatwiejszej dysocjacji w warunkach pracy ogniwa. Co istotne, z analizy procesu agregacji i dysproporcjonacji układów LiTDI-GX ($X = 1-4$) wynika, że w celu przesunięcia równowagi w stronę większej zawartości niezwiązanych kationów litowych solwatowanych jedynie przez cząsteczki polieterów należy dodatkowo obniżyć stosunek litu do tlenu. Koncepcję tą udało mi się potwierdzić otrzymując na drodze stopienia soli LiTDI z tetraglimem (**G4**) solwat, w którym stosunek molowy Li:O równy był 1:1,67. Z takiego układu po kilku dniach krystalizuje związek jonowy o bardzo ciekawej budowie krystalicznej. Kationami są dinuklearne solваты w których dwa centra Li^+ związane są helikalnie z dwiema cząsteczkami **G4**, natomiast przeciwjonami są polianiony w formie zagregowanych warstw. Taki sposób asocjacji soli do zastosowań bateryjnych, w którym przy bardzo wysokich stężeniach obecne są wolne kationy zdolne do przenoszenia ładunku został odkryty po raz pierwszy. Do tej pory panował bowiem powszechny pogląd, że agregacja pojawiająca się przy wysokich stężeniach soli jednoznacznie pogarsza parametry elektrochemiczne elektrolitu. Należy podkreślić, że odkryte przeze mnie mechanizmy agregacji powiązanej z dysproporcjonacją pozwalają na uzyskiwanie w fazie stałej lub przy wysokich stężeniach soli układów o bardzo dobrych

parametrach elektrochemicznych. Warto tutaj podkreślić istotną różnicę w odniesieniu do wcześniej badanych w zespole prof. Watanabe stężonych układów soli litowych opartych na anionach imidkowych takich jak TFSI⁻ nazwanych przez niego solwatowanymi cieczami jonowymi.³² Układy te także zawierają solwatowane polietarami kationy litu, natomiast anionami są wolne nie skoordynowane do litu jony TFSI⁻, co w efekcie skutkuje bardzo dużym obniżeniem liczb przenoszenia kationów Li⁺. W odkrytych przeze mnie agregatach soli z anionami heterocyklicznymi występuje immobilizacja anionów wynikająca z utworzenia zagregowanej podsięci anionowej. Podnosi to znacząco liczby przenoszenia pozostałych kationów litowych, co jest szczególnie ważne w przypadku stałych elektrolitów.³³⁻³⁵ W efekcie otrzymany krystaliczny materiał elektroaktywny charakteryzuje się w temperaturze 30°C przewodnością wyższą niż elektrolity z matrycą polimerową zawierające poli(tlenek etylenu) przy jednoczesnej bardzo wysokiej liczbie przenoszenia kationów litowych t_+ wynoszącej około 0,8. Co więcej, po stopieniu takiego krystalicznego solwatu a następnie jego ponownym ochłodzeniu do temperatury 30°C obserwuje się wyraźne obniżenie przewodności nowej fazy w stosunku do wyjściowego krystalicznego kompleksu. Na podstawie dalszych badań spektroskopowych udało się potwierdzić, że jest to związane z reorganizacją fragmentów strukturalnych i utworzeniem w fazie stopionej form oligomerycznych o budowie łańcuchowej. Przewodność wraca do początkowej wartości dopiero po upływie kilku dni, w trakcie których stopiona uprzednio faza stopniowo krystalizuje odtwarzając solwatowane rozpuszczalnikiem eterowym dikationy litowe. Obecność tego typu kationów podnosi znacząco przewodność całego elektrolitu. Odkryta przez mnie metoda otrzymywania stałych elektrolitów zawierających solwatowane izolowane kationy została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP pod numerem P.411822. W chwili obecnej zgłoszenie to przechodzi etap międzynarodowy zgłoszenia w procedurze PCT pod numerem WO 2016/157087. Ważnym rezultatem analizy struktur krystalicznych solwatów z solą LiTDI było wyróżnienie ośmiu unikalnych typów koordynacji kationu litowego do tego anionu, co dokładnie opisałem w pracy **H5**. Każdy z tych motywów posiada w widmie Ramana unikalny wzorec pasm drgań rozciągających C-N grup nitrylowych (ν_{CN}) i pierścienia imidazolowego (ν_{CN_Im}) oraz drgań zginających grupy C-N-C w płaszczyźnie pierścienia (δ_{NCN}). We współpracy z dr G. Z. Żukowską skorelowaliśmy położenia tych pasm zarejestrowanych dla monokryształów solwatów o zdefiniowanej strukturze z poszczególnymi motywami strukturalnymi. Pozwoliło to na wygodne określanie sposobu koordynacji anionu TDI⁻ i umożliwiło wgląd w budowę faz tworzących się w układach ciekłych (**H4**, **H5**) i matrycach polimerowych (**H5**, **H6**). W pracy **H5** analiza charakterystycznych dla anionów TDI⁻ pasm w widmach Ramana wraz z odpowiednim przypisaniem im fragmentów strukturalnych pozwoliła wnioskować, że w roztworach poliglikoli postępująca wraz ze zwiększaniem stężenia agregacja jest ograniczona, co skutkuje powstaniem jedynie solwatów w formie par jonowych, dimerów i łańcuchów (Rysunek 6).



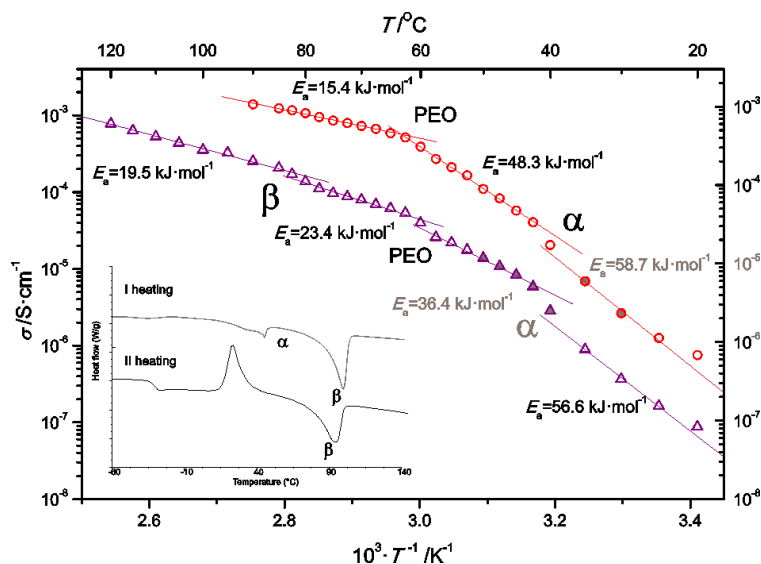
Rysunek 6. Agregaty obecne w ciekłych układach soli LiTDI z glimami oraz struktury krystalicznych faz α i β w układzie LiTDI-PEO zaproponowane w pracy **H5**.

W tej samej pracy, mając już odpowiednie narzędzie do analizy otoczenia koordynacyjnego anionu, podjęliśmy próbę określenia budowy faz wchodzących w skład elektrolitów stałych otrzymywanych przez rozpuszczenie soli LiTDI w matrycy polimerowej poli(tlenku etylenu) (PEO). Tego typu badania skomplikowanych układów wielofazowych stanowią duże wyzwanie. Badania temperaturowe przeprowadzone za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej na próbkach membran polimerowych o różnej zawartości soli wykazały, że w ich budowie występuje zarówno krystaliczna faza PEO jak i dwie fazy solwatów soli LiTDI z PEO oznaczonych odpowiednio jako fazy α i β . Analiza strukturalna wsparta badaniami spektroskopowymi bazującymi na rzeczywistych fragmentach strukturalnych specyficznych dla danego otoczenia koordynacyjnego anionu wykazała, że w strukturze fazy α aniony TDI^- skoordynowane są do kationów litu jedynie poprzez atom azotu pierścienia imidazolowego, a więc zgodnie z motywem strukturalnym odpowiadającym parom jonowym. Pozostałe miejsca w sferze koordynacyjnej kationu litowego uzupełniane są atomami tlenu z helikalnie ułożonego łańcucha poli(tlenku etylenu). Natomiast na podstawie przeprowadzonej analizy strukturalnej stwierdzono, że w budowie silniej zagregowanej fazy β najprawdopodobniej występują łańcuchowe polimery koordynacyjne utworzone z anionów TDI^- skoordynowanych przez jeden z atomów azotu pierścienia imidazolowego oraz atom azotu naprzeciwlegle położonej z grupy nitylowej. Na podstawie dostępnych danych strukturalnych zaproponowałem w pracy **H5** możliwą budowę faz α i β opartych o odpowiednio o motyw pary jonowej i łańcucha (Rysunek 6). Koncepcja przedstawiona w pracy **H5** wymagała dalszej weryfikacji, dlatego w pracy **H6**, w której szerzej przeanalizowano budowę i właściwości układów LiTDI-PEO, zaproponowana wcześniej budowa faz α i β została zweryfikowana a następnie zoptymalizowana przy użyciu obliczeń kwantowo-mechanicznymi metodą DFT. (Rysunek 7).



Rysunek 7. Teoretycznie obliczone modele struktury faz α i β opublikowane w pracy **H6**.

Modele solwatów soli litowych z poli(tlenkiem etylenu) otrzymane na podstawie obliczeń teoretycznych, w których sposób koordynacji zaproponowano w oparciu o motywy strukturalne modelowych solwatów z niskocząsteczkowymi glicami wydają się dobrze oddawać budowę lokalnych fragmentów struktury membran polimerowych. Na uwagę zwrócił natomiast fakt nietypowego przebiegu krzywych przewodności w funkcji temperatury membran polimerowych o bardzo wysokiej zawartości soli litowej. Na obu wykresach przewodności zarejestrowanych dla membran, w których stosunek Li:O równy jest 1:4 oraz 1:10 pokazanych na Rysunku 8, obserwowane są skoki przewodności w temperaturze około 60°C odpowiadające stopieniu krystalicznej fazy politlenku.



Rysunek 8. Wykres przewodności membran polimerowych przy stosunku molowym Li:O równym 1:4 (fioletowe trójkąty) oraz 1:10 (czerwone kółka) zaczerpnięty z pracy **H6**.

Efekt ten powinien być jednak widoczny tylko dla membran z mniejszą zawartością soli, które zawierają w swoim składzie obok faz α i β krystaliczną fazę PEO. W membranach z dużą zawartością soli na podstawie badań spektroskopowych i pomiarów metodą dyfrakcji na materiałach

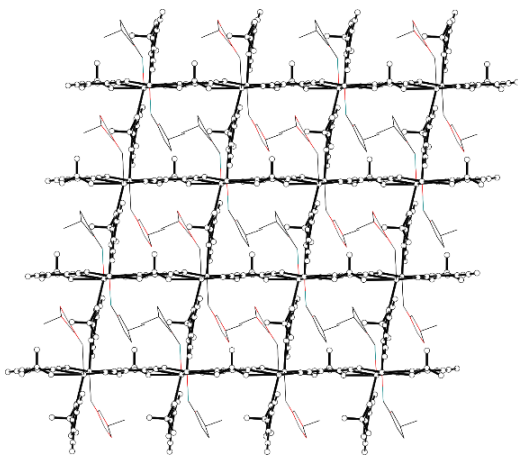
proszkowych nie stwierdzono obecności fazy krystalicznej poli(tlenku etylenu). W trakcie badań okazało się jednak, że po przekroczeniu temperatury około 40°C następuje stopienie fazy α z równoczesną reorganizacją struktury polegającą na zastąpieniu donorowych centrów tlenowych w sferze koordynacyjnej litu atomami azotu grup nitrylowych pochodzącymi z anionów. Prowadzi to w efekcie do powstania większej ilości zagregowanej fazy β z równoczesnym utworzeniem czystej fazy PEO, której obecności początkowo w membranie nie stwierdzano. Istnieją także przesłanki pozwalające przypuszczać, że faza β może zawierać w swojej budowie ujemnie naładowane fragmenty agregatów polianionowych, które nie zostały uwzględnione w modelu teoretycznym. W momencie powstawania fazy naładowanej ujemnie pojawiające się równocześnie kationy litu solwatowane jedynie łańcuchami politlenku etylenu odpowiadałyby za silniejszy wzrost przewodnictwa takiego układu. Efekt taki jest obserwowany na wykresie przewodnictwa membrany o największej zawartości soli LiTDI w temperaturze około 40°C. Dodatkowo, po schłodzeniu układu do temperatury pokojowej i spadku przewodnictwa jonowego obserwuje się w ciągu kilku dni ponownie nieznaczny wzrost przewodności. Analogiczne zachowanie występuje w układzie LiTDI-G4 opisanym w pracy **H4**, zawierającym dikationy litowe solwatowane tetraglimem. Obliczenia teoretyczne dostarczają cennych informacji o strukturze złożonych układów fazowych tworzących się w wielu różnych elektrolitach. Z tego powodu problem zgodności przewidywań teoretycznych z badaniami empirycznymi jest bardzo nurtujący. W przypadku obliczeń metodami dynamiki molekularnej bardzo ważny jest wybór pola siłowego oraz możliwość odpowiedniej jego modyfikacji. Nowe parametry pola siłowego wyznacza się w oparciu o wyniki pomiarów doświadczenia tradycyjnego lub zaawansowane obliczenia kwantowo-mechaniczne. W pierwszym przypadku są to głównie wyniki badań strukturalnych. Dlatego rezultaty badań solwatów soli litowych z anionami heterocyklicznymi i dokładne poznanie ich budowy w fazie stałej i stężonych roztworach były bardzo dobrym punktem wyjścia do opracowania odpowiedniego zestawu pól siłowych. W pracy **H8** dzięki współpracy z profesorem Patrikiem Johanssonem z Chalmers University of Technology proces dysproporcjonacji połączony z formowaniem zagregowanych struktur polianionowych został przeanalizowany z użyciem modelowania teoretycznego metodami dynamiki molekularnej co pozwoliło na konfrontację wyników doświadczalnych z analizą teoretyczną. Nieocenioną pomocą okazała się tutaj właśnie możliwość doboru parametrów pola siłowego z wykorzystaniem rzeczywistych fragmentów strukturalnych zidentyfikowanych na podstawie badań dyfrakcyjnych na monokryształach solwatów z niskocząsteczkowymi glimami. Symulacje przeprowadzone dla elektrolitów w układzie LiTDI-G4 o wzrastającym stężeniu soli, gdzie stosunek Li:O wahał się od 1:9 do 1:1 potwierdziły występowanie procesu dysproporcjonacji zgodnego z wynikami badań strukturalnych opartych o pomiary rentgenograficzne. Na podstawie analizy dystrybucji eterowych centrów donorowych w sferze koordynacyjnej litu można było

wykazać, że powstawanie zagregowanych polianionów związane jest bezpośrednio z uwolnieniem kationów litu solwatowanych jedynie poprzez cząsteczki polieterów. Co istotne, układ oparty o powszechnie badane w zastosowaniach bateryjnych imidkowe aniony TFSI⁻ wybrany w pracy **H8** jako punkt odniesienia nie wykazywał takiego zachowania.

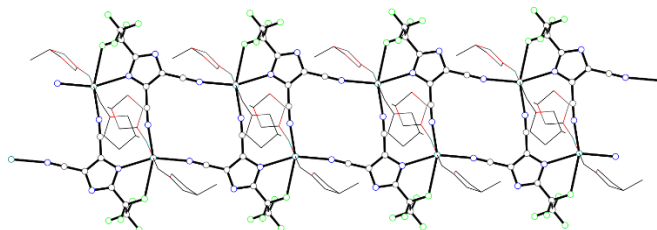
Badania strukturalne soli sodowych z anionami heterocyklicznymi.

Równoległe do badań nad strukturą solwatów w solach litowych prowadziłem badania strukturalne soli sodowych. W pracy **H2** opublikowałem pierwsze struktury soli sodowych z anionami dicyjanoimidazolowymi zawierającymi podstawnik trifluorometylowy (NaTDI) i pentafluoroetylowy (NaPDI) z węglanem propylenu (PC) jako rozpuszczalnikiem. Badania roztworów soli NaTDI i NaPDI z wykorzystaniem spektroskopii Ramana wskazały, że w rozcieńczonych roztworach występują nieskoordynowane aniony heterocykliczne i kationy sodu solwatowane rozpuszczalnikiem. Wzrost stężenia soli skutkuje asocjacją jonów i w efekcie utworzeniem par jonowych i dimerów. Natomiast krystalizacja solwatów soli sodowych z roztworu węglanu propylenu, niezależnie od stosowanych warunków, prowadziła zawsze do tworzenia się związków bardziej zagregowanych. Na przykład sól sodowa TDI⁻ krystalizuje jako solwat o składzie Na⁺:TDI⁻:PC = 1:1:1 (Rysunek 9a).

a)



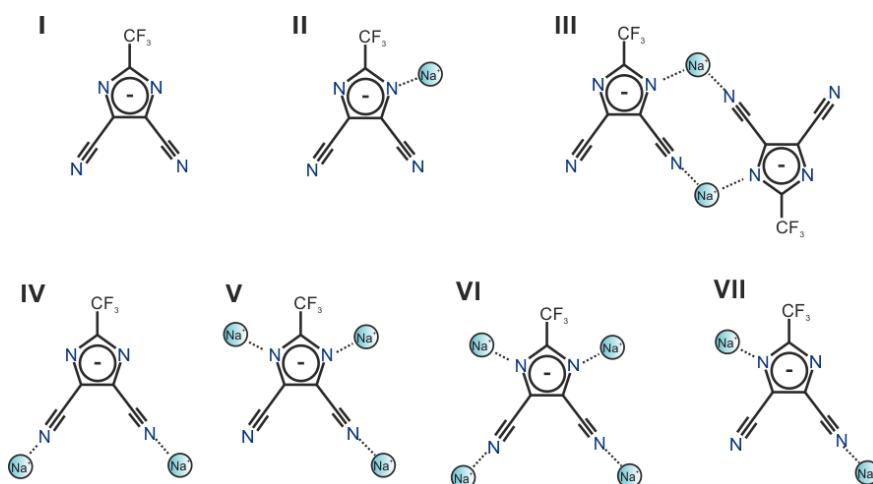
b)



Rysunek 9. (a) Widok trójwymiarowej sieci krystalicznej tworzonej przez solwat NaTDI·PC (b) motyw strukturalny wstęgi występujący w strukturze solwatu o stechiometrii NaPDI·2PC.

Sfera koordynacyjna kationu sodu zawiera cztery aniony TDI⁻ i jedną cząsteczkę węglanu skoordynowaną przez grupę karbonylową. Dwa z anionów TDI⁻ skoordynowane są przez atomy azotu pierścienia imidazolowego, a pozostałe dwa przez atomy azotu grup nitrylowych. W tej strukturze aniony dicyjanoimidazolowe łączą sąsiednie kationy sodowe i razem tworzą trójwymiarową sieć. Natomiast w przypadku soli z anionem PDI⁻ wykrystalizował solwat o innej stechiometrii zawierający dwie cząsteczki węglanu propylenu skoordynowane do jednego kationu

sodu ($\text{Na}^+:\text{PDI}^-:\text{PC}=1:1:2$) (Rysunek 9b). Wyznaczona struktura ma postać polimeru koordynacyjnego w postaci elektroobojętej wstęgi. Obiecujące wyniki pomiarów elektrochemicznych elektrolitów stworzonych na bazie omawianych soli sodowych i węgla propylenu pozwalały postawić tezę, że anion TDI^- może być wykorzystany do projektowania przyszłych baterii sodowo-jonowych. Jednofunkcyjny rozpuszczalnik jakim jest węgiel propylenu nie pozwolił niestety na wyodrębnienie większej liczby motywów strukturalnych tworzących się w adduktach z solą NaTDI . Dlatego, aby dokładniej poznać zdolności koordynacyjne anionów dicyjanoimidazolowych w stosunku do kationów sodowych i prześledzić tworzące się motywy strukturalne przeprowadziłem analizę budowy szeregu solwatów soli sodowej NaTDI z glicami o różnych długościach łańcucha polieterowego oraz eterami koronowymi. Wyniki te opisałem i dokładnie przeanalizowałem w pracy **H9**. Wyodrębnione sposoby koordynacji kationu sodowego pokazane na Rysunku 10 są analogiczne się do tych, które znalazłem w solwatach soli litowych.



Rysunek 10. Sposoby koordynacji kationów sodowych do anionu dicyjanoimidazolowego w scharakteryzowanych strukturalnie solwatach soli NaTDI .

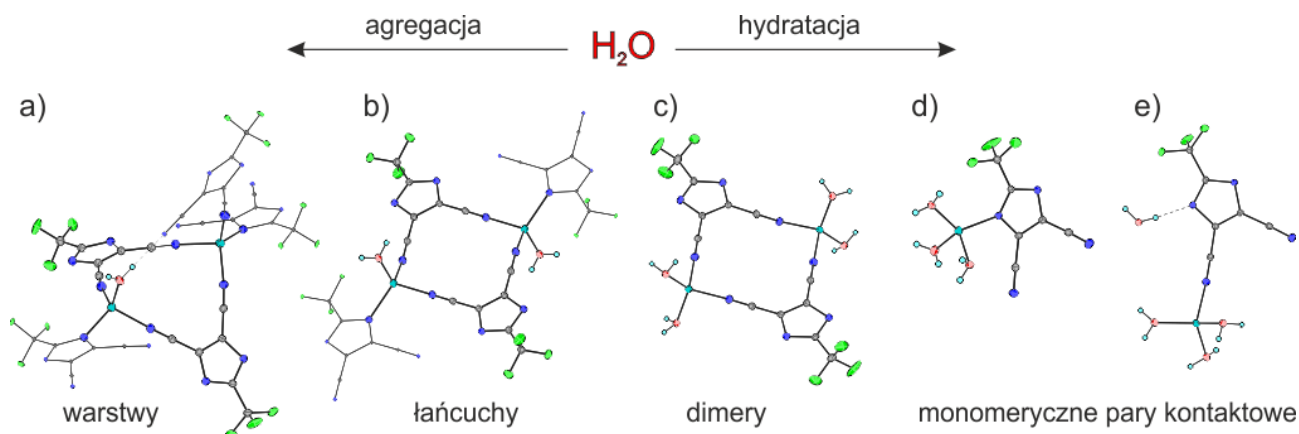
Podobnie jak w solach litowych zmiana sposobu koordynacji anionu przez kationy sodowe zmienia się wraz ze zmianą liczby dostępnych tlenowych centrów donorowych rozpuszczalnika, a przypadku struktur mocno zagregowanych widać zróżnicowanie otoczenia centrów donorowych spowodowane dysproporcjonacją. Jednak większa średnia liczba koordynacyjna (AOCN) sodu (6,4) w porównaniu do litu (4,9) powoduje, że solwaty o tym samym poziomie budowy strukturalnej realizowane są w obecności większej liczby centrów donorowych rozpuszczalnika. Na przykład do stabilizacji izolowanego dimeru w solach litowych TDI^- wystarcza diglim (G2) zawierający trzy atomy tlenu w łańcuchu eterowym, podczas gdy w solach sodowych motyw ten jest realizowany dopiero przez triglim (G3) zawierający w swojej budowie cztery eterowe centra donorowe. Tego typu różnice obserwowane w strukturach związków z różnymi kationami można zinterpretować w oparciu o regułę dopasowania walencyjności podanej przez Browna mówiącej, że najbardziej stabilne struktury

tworzą się kiedy siła kwasowości kationu S_a odpowiada sile zasadowości anionu S_b .³⁶ Wartość S_a kationów sodowych i litowych szacowana na podstawie średniej liczby koordynacyjnej wynosi odpowiednio 0,16 i 0,21 v.u.³⁷ Natomiast siłę zasadowości anionów TDI^- , które można rozpatrywać jako ligandy posiadające cztery azotowe centra donorowe, można szacować na poziomie 0,25 v.u. Słabsze dopasowanie anionu TDI^- do kationu sodowego powoduje, że do utrzymania tego samego poziomu agregacji wymagana jest większa liczba centrów tlenowych. Oznacza to także, że deficyt tlenowych centrów donorowych potrzebny, aby wejść w efektywny obszar, w którym mogą wystąpić zagregowane polianiony i wolne solwatowane kationy tak jak w przypadku soli litowych, w solach sodowych prowadzi do utworzenia silnie zagregowanych elektroobojętnych struktur. Rozwiązaniem tego problemu wydaje się być obniżenie parametru S_b anionu poprzez zwiększenie liczby azotowych centrów donorowych. Można to uzyskać wprowadzając do pierścienia heterocyklicznego dodatkowe grupy nitrylowe. W pracy **H7** zawarłem pierwsze badania strukturalne soli sodowych z percyjanowymi anionami 2,4,5-tricyjanoimidazolowymi (TIM^-) i tetracyjanopirołowymi (TCP^-). Sole te zostały wykorzystane właśnie do stworzenia stałych elektrolitów polimerowych wykazując bardzo obiecujące parametry elektrochemiczne i mechaniczne uzyskanych membran. Dodatkowo, analiza struktury krystalicznej solwatu soli sodowej tetracyjanopirołu (NaTCP) z eterem koronowym 12C4 pokazała, że pomiędzy anionami TCP^- występują oddziaływania typu π -stacking. Co istotne, tego typu asocjacja anionów poprzez słabe niekowalencyjne oddziaływania nie była dotychczas obserwowana i rozważana w modelowaniu teoretycznym elektrolitów. Zjawisko to może prowadzić do korzystnej immobilizacji anionów w matrycy polimerowej i zwiększenia liczb przenoszenia kationów, co wymaga dalszych badań. Wstępne, jeszcze nie opublikowane, wyniki potwierdzają, że zastosowanie percyjanowych anionów heterocyklicznych o niższej sile zasadowości takich jak anion TCP^- pozwalają uzyskać krystaliczne solwaty soli sodowych zawierających w swojej budowie solwatowane rozpuszczalnikiem kationy sodowe.

Badania strukturalne hydratów soli litowych z anionami dicyjanoimidazolowymi.

Dodatkowym zagadnieniem, któremu poświęcam uwagę od początku zajmowania się tematyką soli heterocyklicznych jest wpływ wody i jej rola strukturalna w formowaniu hydratów w elektrolitach. Zagadnienie to jest szczególnie istotne z powodu lawinowo rosnącego zainteresowania bezpiecznymi i ekologicznymi elektrolitami wodnymi do zastosowań w bateriach litowo-jonowych,^{38,39,40} jak również ze względu na pozyskanie ważnych informacji o trwałości i podatności baterii skonstruowanych z użyciem bezwodnych elektrolitów na zawilgocenie. W pracy **H10** opublikowałem struktury krystaliczne serii hydratów soli LiTDI o różnym stopniu uwodnienia. Związki te można otrzymać na drodze kontrolowanej, stopniowej hydrolizy soli LiTDI bądź jej solwatów z glimami. Woda, konkurując z anionami TDI^- o miejsce w sferze koordynacyjnej litu,

powoduje reorganizację struktury solwatów. Przy wysokim stosunku molowym tlenowych centrów donorowych rozpuszczalnika do litu tworzą się struktury o budowie jonowej. W budowie związków obserwuje się wówczas nieskoordynowane, wolne aniony. Zmniejszenie stosunku Li:O skutkuje pojawieniem się struktur o wyższym poziomie asocjacji. Na Rysunku 11 przedstawiono fragmenty strukturalne pokazujące charakterystyczne motywy wyodrębnione w trakcie badań nad hydratami.



Rysunek 11. Motywy strukturalne wyodrębnione ze struktur hydratów tworzących się w trakcie stopniowej kontrolowanej hydratacji solwatów LiTDI z glicami. Rysunek zaczerpnięty z pracy **H10**.

Stopniowe uzupełnianie sfery koordynacyjnej litu cząsteczkami wody prowadzi do otrzymania na ostatnim etapie hydratów w postaci par jonowych. W budowie tych związków kation Li^+ skoordynowany jest przez trzy cząsteczki H_2O oraz jeden anion TDI^- poprzez atom azotu pierścienia imidazolowego lub grupy nitrylowej. Pierwszy sposób koordynacji anionu jest preferowany w zakresie temperatury pokojowej, podczas gdy drugi ze sposobów występuje w temperaturze poniżej 10°C . Bardzo ważnym wynikiem badań było odkrycie, że podwyższenie temperatury powyżej 80°C prowadzi do częściowego odwodnienia tetrahydratu z jednoczesnym utworzeniem niezwykle stabilnego termicznie dihydratu o wzorze $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TDI}]_2$. Zbudowany jest on z dimerycznych jednostek, w których kationy litu skoordynowane są poprzez grupy nitrylowe anionów TDI^- . W tym miejscu należy podkreślić wagę i rolę badań rentgenostrukturalnych w interpretacji wyników spektroskopowych. Ostatnio, w pracy opublikowanej w *Chemistry of Materials* opisującej LiTDI jako dodatek poprawiający parametry elektrochemiczne klasycznych elektrolitów zawierających sól LiPF_6 podjęto próbę interpretacji budowy hydratów dicyjanoimidazolanu litu.⁴¹ Uzyskane przez zespół Gustafsona wyniki strukturalne, jak wykazałem w pracy **H10**, okazały się w mojej ocenie błędne. Autorzy na podstawie jedynie badań spektroskopowych założyli, że po wysuszeniu w podwyższonej temperaturze uwodnionej soli LiTDI powstaje związek bezwodny. Ponowne badania termiczne sprzężone z technikami spektroskopowymi interpretowanymi w oparciu o wyniki pomiarów dyfrakcji na monokryształach hydratów wykazały, że w rzeczywistości w tych warunkach otrzymuje się dihydrat $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TDI}]_2$. Ulega on dalszemu

odwodnieniu dopiero w temperaturze 300°C, a procesowi towarzyszy równoczesny rozkład związku. Z tego powodu otrzymanie soli bezwodnej wymaga suszenia związku pod obniżonym ciśnieniem. Podobnie, związek opisany we wspomnianej pracy jako monohydrat, a którego strukturę autorzy próbowali modelować teoretycznie za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych, okazał się być trihydratem o wzorze $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TDI}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zawierającym analogiczne do wspomnianych wcześniej dimery. Wyznaczenie budowy i zbadanie skomplikowanych przekształceń hydratów soli LiTDI, które zostało opisane w pracy **H10** bardzo dobrze pokazuje wysoki potencjał wypracowanego podejścia wykorzystującego badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach jako wygodnego narzędzia do badań lokalnej struktury elektrolitów.

Podsumowanie

Badania strukturalne, które miały charakter badań podstawowych, przedstawione w cyklu prac stanowiących najważniejsze osiągnięcie nastawione były na szczegółowe poznanie właściwości koordynacyjnych nowych anionowych ligandów heterocyklicznych zawierających w swojej budowie fragment dicyjanoimidazolowy. Badania prowadzono w trzech głównych obszarach obejmujących analizę strukturalną solwatów soli litowych, solwatów soli sodowych oraz hydratów soli litowych. W oparciu o badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach, które zostały skorelowane z wynikami badań spektroskopowych i temperaturowych opracowana została metoda badania budowy sfer koordynacyjnych kationów oraz otoczenia anionów w solach dicyjanoimidazolanowych. Na podstawie systematycznej analizy strukturalnej stwierdzono, że sole heterocykliczne rozpuszczone w rozpuszczalnikach aprotycznych takich jak acetonitryl lub glicy mają tendencję do tworzenia polimerów koordynacyjnych. Postępująca wraz ze wzrostem stężenia soli agregacja prowadzi do utworzenia struktur w formie dimerów, łańcuchów, wstęg i zagregowanych struktur trójwymiarowych zawierających ten sam charakterystyczny motyw strukturalny w formie dimeru z podwójnym mostkiem litowym, a obserwowany poziom komplikacji struktury zależy bezpośrednio od stosunku molowego kationów metalu do liczby centrów donorowych rozpuszczalnika. Unikalną cechą anionów dicyjanoimidazolowych, którą odkryto, jest ich zdolność do tworzenia agregatów polianionowych, co przy niskim stosunku $\text{Li}^+:\text{O}$ i $\text{Na}^+:\text{O}$ prowadzi do dysproporcjonacji centrów kwasowych Li^+ i Na^+ . Prowadzi to w efekcie do otrzymania elektrolitów stałych, w których obok zagregowanych polianionów występują izolowane kationy litu lub sodu solwatowane jedynie rozpuszczalnikiem. Proces ten ma istotny wpływ na poprawę obserwowanych parametrów elektrochemicznych takich jak przewodność elektryczna czy też liczby przenoszenia kationów. Wykazano, że analogicznie zachodzące procesy zachodzą także w elektrolitach stałych z matrycą polimerową. Wypracowana metoda badania lokalnej struktury elektrolitów wykorzystująca korelację zidentyfikowanych motywów strukturalnych otrzymanych dla

szeregu modelowych solwatów z wynikami badań spektroskopowych umożliwiła wykorzystanie badań krystalograficznych do opisu budowy faz ciekłych i stałych w elektrolitach z anionami heterocyklicznymi. W konsekwencji przyczynia się to do lepszego zrozumienia relacji pomiędzy strukturą nowych soli a ich parametrami elektrochemicznymi oraz pozwala na charakteryzowanie także nowych układów soli heteroaromatycznych.

Omówienie wykorzystania wypracowanego podejścia i komercjalizacja wyników

Korelacja struktury krystalicznej i charakterystyki spektroskopowej adduktów soli litowych i sodowych z anionami heterocyklicznymi oparta o dużą bazę wyodrębnionych i scharakteryzowanych motywów strukturalnych pozwala wnioskować o sposobie koordynacji kationu przez anion w stałych elektrolitach z matrycą polimerową i elektrolitach ciekłych oraz stanowi punkt wyjścia do obliczeń teoretycznych. Poważnym problemem w obliczeniach jest poprawny opis oddziaływań z rozpuszczalnikiem przy wyższych stężeniach soli, kiedy zaczynają się tworzyć większe agregaty oraz sama postać tych agregatów. Możliwość zastosowania do obliczeń teoretycznych modeli strukturalnych w postaci fragmentów struktur krystalicznych pozwala lepiej modelować warunki panujące w elektrolicie w układach o wysokich stężeniach soli i stanowi nowatorskie podejście do zrozumienia procesów i sposobów organizacji materii w rzeczywistych układach. Dużą bazę zgromadzonych motywów i fragmentów strukturalnych wykorzystano zatem do modyfikacji a następnie weryfikacji parametrów pola siłowego dynamiki molekularnej. Dało to możliwość teoretycznej analizy budowy lokalnej elektrolitów z uwzględnieniem obecności skomplikowanych struktur asocjatów. Poznanie i zrozumienie reguł rządzących samorganizacją takich układów w fazie stałej jest kluczowe w badaniach nad elektrolitami i niezbędne do dalszego rozwoju tej dziedziny dając możliwość racjonalnego planowania badań ukierunkowanych na poszukiwanie związków o założonych właściwościach. Za niewątpliwie istotny wkład w rozwój badań nad stężonymi i stałymi elektrolitami należy uznać odkrycie przez mnie całkowicie nowego procesu agregacji połączonej z dysproporcjonacją centrów kwasowych opisanego w pracy **H4**. Metoda otrzymywania stałych elektrolitów zawierających solwatowane rozpuszczalnikiem kationy oraz zagregowane polianiony została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP pod numerem P.411822. Zgłoszenie to zostało zakupione przez firmę Ipchem i przekształcone w zgłoszenie międzynarodowe w procedurze PCT pod numerem WO 2016/157087. Oryginalność koncepcji otrzymywania takich elektrolitów została potwierdzona pozytywnym wynikiem badania zdolności patentowej wynalazku w powyższej procedurze. Określenie właściwości koordynacyjnych anionów heterocyklicznych względem kationów o słabych właściwościach kwasowych umożliwiło w konsekwencji zrozumienie procesów agregacji zachodzących w elektrolitach oraz ich wpływu na mierzone parametry elektrochemiczne, takie jak wzrost wartości liczby przenoszenia kationów litowych dla elektrolitów stałych. Pozwoliło

to na sformułowanie szeregu wniosków istotnych z punktu widzenia projektowania nowych elektrolitów w bateriach litowo-jonowych i sodowo-jonowych, zawierających sole heterocyklicznych anionów. Na podstawie szczegółowej analizy strukturalnej soli sodowych w odniesieniu do budowy analogicznych soli litowych zaproponowano modyfikację anionów heterocyklicznych poprzez wprowadzenie dodatkowych grup nitrylowych do pierścienia aromatycznego w celu właściwego dopasowania właściwości kwasowych kationów sodowych do anionów heterocyklicznych. Analiza procesu hydratacji soli LiTDI i budowy szeregu hydratów o różnym stopniu uwodnienia umożliwiła również zaproponowanie mechanizmu działania soli LiTDI jako dodatku poprawiającego parametry elektrochemiczne komercyjnych elektrolitów zawierających sól LiPF₆.

Za moje najważniejsze osiągnięcia opisane w przedstawionym cyklu publikacji **H1 – H10** stanowiących istotny wkład w rozwój dziedziny badań elektrolitów uważam:

- określenie właściwości koordynacyjnych anionów heterocyklicznych względem kationów litowych i sodowych
- odkrycie nowego procesu agregacji połączonego z dysproporcjonacją centrów kwasowych
- otrzymanie zagregowanego, jonowego solwatu o budowie krystalicznej wykazującego przewodność oraz liczbę przenoszenia kationów litowych lepszą niż elektrolity polimerowe
- skorelowanie procesów agregacji zachodzących w elektrolitach z ich wpływem na mierzone parametry elektrochemiczne membran polimerowych
- opracowanie metody analizy lokalnej budowy elektrolitów na podstawie korelacji motywów strukturalnych z badaniami spektroskopowymi
- szczegółowe zbadanie hydratacji soli litu z anionami dicyjanoimidazolowymi i wyjaśnienie roli wody w wieloetapowym procesie tworzenia się hydratów

Przyszłe cele badawcze

Tematyka badań strukturalnych elektrolitów do baterii litowo-jonowych i sodowo-jonowych zawierających sole heterocyklicznych anionów okazała się bardzo interesująca i wielowątkowa. Wypracowane podejście pozwalające na analizę lokalnej struktury elektrolitów w oparciu o badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach solwatów skorelowane z badaniami spektroskopowymi okazało się bardzo skuteczne i stało się szeroką bazą wiedzy dającą podstawy do badań nowych układów soli heteroaromatycznych. Umożliwia to zbadanie właściwości koordynacyjnych anionów heterocyklicznych, takich jak aniony percyjjanowe, które ze względu na większą liczbę grup nitrylowych i innych centrów donorowych tworzą znacznie bardziej złożone układy, trudne w interpretacji. Dlatego w następnym etapie prac zamierzam przeprowadzić systematyczne badania budowy solwatów soli litowych i sodowych z anionami pochodnych pirolu i

imidazolu takimi jak aniony 2,4,5-tricyjanoimidazolowe, 2-chloro-4,5-tricyjanoimidazolowe, czy też tetracyjanopirołowe. Spodziewam się, że dodatkowo interpretacja wyników będzie musiała być dużo mocniej wsparta obliczeniami teoretycznymi. Równolegle planuję rozszerzyć badania o sole kationów dwuwartościowych, w szczególności wapnia i magnezu pod względem ich przydatności do zastosowań bateryjnych. Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników mogę także stwierdzić, że zagadnienia związane z badaniem i projektowaniem elektrolitów wodnych z anionami heteroaromatycznymi jest zdecydowanie tematem wartym szerszego zainteresowania i poznania.

LITERATURA

- (1) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4418.
- (2) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. **2014**, *114*, 11636–11682.
- (3) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem Soc Rev* **2017**, *46*, 3529–3614.
- (4) Newman, G. H.; Francis, R. W.; Gaines, L. H.; Rao, B. M. L. Hazard Investigations of LiClO₄/Dioxolane Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2025–2027.
- (5) Streipert, B.; Röser, S.; Kasnatscheew, J.; Janßen, P.; Cao, X.; Wagner, R.; Cekic-Laskovic, I.; Winter, M. Influence of LiPF₆ on the Aluminum Current Collector Dissolution in High Voltage Lithium Ion Batteries after Long-Term Charge/Discharge Experiments. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1474–A1479.
- (6) Krämer, E.; Passerini, S.; Winter, M. Dependency of Aluminum Collector Corrosion in Lithium Ion Batteries on the Electrolyte Solvent. *ECS Electrochem. Lett.* **2012**, *1*, C9–C11.
- (7) Aurbach, D.; Ein-Ely, Y.; Zaban, A. The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L1–L3.
- (8) Aurbach, D.; Zaban, A.; Schechter, A.; Ein-Eli, Y.; Zinigrad, E.; Markovsky, B. The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries: I. Li Metal Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2873–2882.
- (9) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- (10) Davidson, M. G.; Raithby, P. R.; Johnson, A. L.; Bolton, P. D. Structural Diversity in Lewis-Base Complexes of Lithium Triflamide. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3445–3452.
- (11) Henderson, W. A.; McKenna, F.; Khan, M. A.; Brooks, N. R.; Young, V. G.; Frech, R. Glyme–Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide and Glyme–Lithium Bis(Perfluoroethanesulfonyl)Imide Phase Behavior and Solvate Structures. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2284–2289.
- (12) Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Tamada, O. Coordination Environment around the Lithium Cation in Solid Li₂(EMIm)(N(SO₂CF₃)₂)₃ (EMIm=1-Ethyl-3-Methylimidazolium): Structural Clue of Ionic Liquid Electrolytes for Lithium Batteries. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1103–1107.
- (13) Zhou, Q.; Fitzgerald, K.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A. Phase Behavior and Crystalline Phases of Ionic Liquid-Lithium Salt Mixtures with 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Salts. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1203–1208.
- (14) Henderson, W. A.; Brooks, N. R.; Brennessel, W. W.; Young, V. G. LiClO₄ Electrolyte Solvate Structures. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 225–229.
- (15) Zhang, C.; Lilley, S. J.; Ainsworth, D.; Staunton, E.; Andreev, Y. G.; Slawin, A. M. Z.; Bruce, P. G. Structure and Conductivity of Small-Molecule Electrolytes [CH₃O(CH₂CH₂O)NCH₃]:LiAsF₆ (n = 8–12). *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4039–4044.

- (16) Zhang, C.; Ainsworth, D.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. Ionic Conductivity in the Solid Glyme Complexes $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{NCH}_3]:\text{LiAsF}_6$ ($n = 3,4$). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8700–8701.
- (17) Zhang, C.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. Crystalline Small-Molecule Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2848–2850.
- (18) Henderson, W. A.; Brooks, N. R.; Brennessel, W. W.; Young, V. G. Triglyme– Li^+ Cation Solvate Structures: Models for Amorphous Concentrated Liquid and Polymer Electrolytes (I). *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4679–4684.
- (19) Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D. Crystal Structures of Imidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide “ionic Liquid” Salts: The First Organic Salt with a Cis-TFSI Anion Conformation. *Dalton Trans* **2004**, 2267–2271.
- (20) Henderson, W. A.; Brooks, N. R.; Young, V. G. Tetraglyme– Li^+ Cation Solvate Structures: Models for Amorphous Concentrated Liquid and Polymer Electrolytes (II). *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4685–4690.
- (21) Henderson, W. A.; Brooks, N. R.; Young, V. G. Single-Crystal Structures of Polymer Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12098–12099.
- (22) Seo, D. M.; Boyle, P. D.; Borodin, O.; Henderson, W. A. Li^+ Cation Coordination by Acetonitrile—Insights from Crystallography. *RSC Adv* **2012**, *2*, 8014–8019.
- (23) Seo, D. M.; Allen, J. L.; Gardner, L. A.; Han, S.-D.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A. Electrolyte Solvation and Ionic Association: Cyclic Carbonate and Ester– LiTFSI and $-\text{LiPF}_6$ Mixtures. *ECS Trans.* **2013**, *50*, 375–380.
- (24) Yamada, Y. Developing New Functionalities of Superconcentrated Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemistry* **2017**, *85*, 559–565.
- (25) Zheng, J.; Lochala, J. A.; Kwok, A.; Deng, Z. D.; Xiao, J. Research Progress towards Understanding the Unique Interfaces between Concentrated Electrolytes and Electrodes for Energy Storage Applications. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700032.
- (26) Niedzicki, L.; Żukowska, G. Z.; Bukowska, M.; Szczeciński, P.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Armand, M.; Panero, S.; Scrosati, B.; Marcinek, M.; *et al.* New Type of Imidazole Based Salts Designed Specifically for Lithium Ion Batteries. **2010**, *55*, 1450–1454.
- (27) Michot, C.; Armand, M.; Gauthier, M.; Choquette, Y. *Pentacyclic Anion Salts or Tetrazapentalene Derivatives and Their Uses as Ionic Conducting Materials*; US6835495 B2, December 28, **2004**.
- (28) Armand, M.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Bukowska, M.; Szczeciński, P.; Wieczorek, W.; Niedzicki, L.; Scrosati, B.; Panero, S.; Realle, P. *Pentacyclic Anion Salt and Use Thereof as an Electrolyte*; US20110311884 A1, December 22, **2011**.
- (29) Niedzicki, L.; Karpierz, E.; Bitner, A.; Kasprzyk, M.; Zukowska, G. Z.; Marcinek, M.; Wieczorek, W. Optimization of the Lithium-Ion Cell Electrolyte Composition through the Use of the LiTDI Salt. *Electrochimica Acta* **2014**, *117*, 224–229.
- (30) Niedzicki, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Judeinstein, P.; Bukowska, M.; Prejzner, J.; Szczeciński, P.; Wieczorek, W.; Armand, M. New Covalent Salts of the 4+V Class for Li Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8696–8700.
- (31) Scheers, J.; Niedzicki, L.; Zukowska, G. Z.; Johansson, P.; Wieczorek, W.; Jacobsson, P. Ion-Ion and Ion-Solvent Interactions in Lithium Imidazolide Electrolytes Studied by Raman Spectroscopy and DFT Models. *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13*, 11136–11147.
- (32) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. Glyme–Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11323–11331.
- (33) Li, Q.; Chen, J.; Fan, L.; Kong, X.; Lu, Y. Progress in Electrolytes for Rechargeable Li-Based Batteries and Beyond. *Green Energy Environ.* **2016**, *1*, 18–42.
- (34) Schaefer, J. L.; Yanga, D. A.; Archer, L. A. High Lithium Transference Number Electrolytes via Creation of 3-Dimensional, Charged, Nanoporous Networks from Dense Functionalized Nanoparticle Composites. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 834–839.

- (35) Diederichsen, K. M.; McShane, E. J.; McCloskey, B. D. Promising Routes to a High Li⁺ Transference Number Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 2563–2575.
- (36) Brown, I. D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers? *Acta Crystallogr. B* 1988, 44, 545–553.
- (37) Brown, I. D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*; Oxford University Press, 2002.
- (38) Kim, H.; Hong, J.; Park, K.-Y.; Kim, H.; Kim, S.-W.; Kang, K. Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11788–11827.
- (39) Wang, Y.; Yi, J.; Xia, Y. Recent Progress in Aqueous Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 830–840.
- (40) Yamada, Y.; Usui, K.; Sodeyama, K.; Ko, S.; Tateyama, Y.; Yamada, A. Hydrate-Melt Electrolytes for High-Energy-Density Aqueous Batteries. *Nat. Energy* **2016**, 1, 16129.
- (41) Xu, C.; Renault, S.; Ebadi, M.; Wang, Z.; Björklund, E.; Guyomard, D.; Brandell, D.; Edström, K.; Gustafsson, T. LiTDI: A Highly Efficient Additive for Electrolyte Stabilization in Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 2254–2263.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Prace naukową rozpocząłem w 2000 roku pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego w ramach indywidualnego toku studiów prowadząc badania nad syntezą kompleksów zasad Schiffa z glinem, galem i indem. Badania w obszarze chemii metaloorganicznej kontynuowałem w ramach pracy magisterskiej, której wykonywanie rozpocząłem już na czwartym roku studiów. Otrzymane wyniki pozwoliły mi ukończyć studia z wyróżnieniem w skróconym czasie 4 lat. Tematykę tą rozwijałem następnie w ramach doktoratu, a wyniki badań opisałem szczegółowo w rozprawie doktorskiej, którą obroniłem z wyróżnieniem w 2007 roku. Prowadzone w ramach studiów doktoranckich prace były przedmiotem siedmiu publikacji w prestiżowych czasopismach z listy JRC (prace A1-A7, załącznik 3) oraz zostały zaprezentowane na kilku konferencjach krajowych i zagranicznych. Uzyskane wyniki zostały docenione przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej, która przyznała mi w 2007 r. stypendium krajowe START dla najzdolniejszych młodych naukowców. W czerwcu 2007 roku zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego w grupie badawczej kierowanej przez dr. hab. inż. Janusza Zacharę zajmującej się badaniami strukturalnymi. Zmieniłem także całkowicie tematykę badawczą, poświęcając początkowo dużo czasu na opanowanie i doskonalenie nowego dla mnie warsztatu badawczego obejmującego pomiary dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach związków, rozwiązywanie i udokładnienie struktur związków oraz analizę strukturalną otrzymywanych wyników. Nowe narzędzie badawcze w połączeniu z wiedzą i umiejętnościami w zakresie syntezy i krystalizacji zdobytych w trakcie wykonywania pracy doktorskiej pozwoliły w konsekwencji na samodzielne rozwijanie indywidualnej tematyki badawczej. Początkowo moje zainteresowania skupiały się na otrzymywaniu nieorganiczno-organicznych związków hybrydowych arsenu(III). W latach 2009-2010 uzyskałem finansowanie projektu zgłoszonego w konkursie CAS/2/POKL „Program Rozwojowy Politechniki Warszawskiej” w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego,

w którym zaproponowałem badania strukturalne soli arsenu(III) z organicznymi kationami amoniowymi jako prekursorów do otrzymywania skondensowanych polianionów w formie zagregowanych łańcuchów oraz warstwowych elektrobojętnych odmian polimorficznych tlenku arsenu(III). Rezultatem tych badań były prace B1 i B3 (załącznik 3) opublikowane w prestiżowych czasopiśmie *CrystEngComm* i *Crystal Growth & Design*. Kontynuując temat badawczy, wspólnie z dr inż. Piotrem Guńką, prowadziłem również pomiary ciśnieniowe, których obiektem były właśnie odmiany polimorficzne As_2O_3 w ośrodku badań synchrotronowych ESRF w Grenoble. Wynikiem tych badań były prace B13, B14 i B25. Natomiast wątek badań dotyczących związków metaloorganicznych kontynuuję w stałej współpracy z zespołem dr hab. inż. Pawła Horeglada. Wynikiem współpracy jest szereg prac dotyczących struktury kompleksów galu i indu z *N*-heterocyklicznymi karbenami. W roku 2010 podjąłem współpracę z grupą prof. dr hab. Władysława Wieczorka w obszarze chemicznych źródeł prądu, w ramach której zacząłem rozwijać tematykę badań strukturalnych, ściśle związaną z moją rozprawą habilitacyjną. Tematyka dotyczyła zbadania właściwości nowej klasy anionów heterocyklicznych zawierających w swojej budowie fragment dicyjanoimidazolowy oraz określenia preferowanych sposobów koordynacji tej klasy anionów. Temat okazał się bardzo interesujący, ale równocześnie wymagał wypracowania nowego podejścia do badań oraz odpowiedniego skorelowania wyników badań strukturalnych z wynikami badań spektroskopowych, termicznych i elektrochemicznych. Początkowe wyniki badań strukturalnych w tym obszarze zaprezentowałem na konferencjach krajowych w postaci posterów, za które w dwóch kolejnych latach otrzymałem wyróżnienia. W roku 2011 za pracę "Badania strukturalne soli litu z 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolem" otrzymałem nagrodę naukową za najlepszy poster prezentowany na 54. Zjeździe PTChem i SITPChem, natomiast w roku 2012 otrzymałem taką samą nagrodę za poster "Badania strukturalne kompleksów zawierających anion 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolowy" zaprezentowany na 55 Zjeździe PTChem i SITPChem. Wyniki badań strukturalnych zamieściłem w pracach **H1-H10** opublikowanych w renomowanych czasopiśmie z listy JRC, których łączny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) z roku publikacji wynosi ponad **50**. Prace z lat 2013-2016 stanowiły też główny mój wkład do Nagrody zespołowej I stopnia JM Rektora PW z roku 2015 za pracę naukową w latach 2013-2014 oraz do Nagrody zespołowej I stopnia JM Rektora PW z roku 2017 za osiągnięcia naukowe w latach 2015-2016. Za duże wyróżnienie uważam też słowa uznania wyrażone przez prof. M. Armanda z Université de Picardie Jules Verne w Amiens, uznanego autorytetu w obszarze badań chemicznych źródeł prądu, w liście skierowanym do prof. Władysława Wieczorka, odnoszące się do prac **H4** i **H5** bezpośrednio po ich publikacji:

Dear Wladek,

These two papers are of extraordinary quality. The understanding of TDI interactions with ethers has never been studied in such depth. Congratulations to the team that conducted this research.

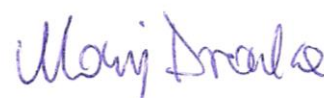
PODSUMOWANIE DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ

ResearcherID: <http://www.researcherid.com/rid/S-3337-2017>

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0987-5762>

- indeks Hirscha = **12**
- **42** publikacje z listy filadelfijskiej (w tym **35** po uzyskaniu stopnia doktora)
- sumaryczny współczynnik wpływu (IF) zgodnie z rokiem opublikowania: **185,264**; w tym po uzyskaniu stopnia doktora: **143,378**
- **599** cytowań wg bazy Web of Science (WoS), w tym niezależnych **537**
- **4** zgłoszenia patentowe, w tym jedno międzynarodowe
- kierowanie **2** pracami dyplomowymi inżynierskimi i **2** pracami magisterskimi
- prezentacje ustne na 12 międzynarodowych i 14 krajowych konferencjach naukowych, 9 komunikatów prezentowanych na 10 międzynarodowych i 24 na krajowych konferencjach naukowych w tym 2 wykłady wygłoszone na zaproszenie w języku angielskim

Maciej Dranka



Warszawa, 29.01.2018r.