



POLITECHNIKA WROCLAWSKA

**Wydział Chemiczny
Zakład Technologii
i Procesów Chemicznych**

Dr hab. inż. Piotr Falewicz, Prof. em. PWr
Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 WROCLAW
tel. (071) 320-23-10, fax: (071) 328-04-25 NIP: 896-000-58-51,

e-mail: piotr.falewicz@pwr.edu.pl

Wrocław, dn. 18.02.2019r.

RECENZJA

dorobku oraz osiągnięcia naukowego „Zastosowanie organicznych soli litowych jako składnika elektrolitów w chemicznych źródłach prądu” Leszka Niedzickiego w związku ze wszczętym postępowaniem habilitacyjnym w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna

Informacje ogólne i działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Pan doktor Leszek Niedzicki w 2006 r. ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej po obronie pracy magisterskiej w dyscyplinie technologia chemiczna zatytułowanej „Charakterystyka transportu kationów litowych w elektrolitach niewodnych i polimerowych”, wykonanej pod kierunkiem dr inż. Reginy Borkowskiej.

W roku 2010 uzyskał stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii po obronie z wyróżnieniem pracy doktorskiej pod tytułem „Characterization of new generation of electrolytes based on imidazole derivatives salts”, której promotorem był prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek.

W tym samym roku został zatrudniony na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

W pracy doktorskiej Pan dr inż. Leszek Niedzicki podjął badania nad syntezą soli litowych, które mogły w przyszłości mieć zastosowanie w ogniwach litowych. Badania te prowadził w

Zakładzie Chemii Organicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod opieką dr inż. Marii Bukowskiej.

Pierwszą uzyskaną solą była LiTDI (4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolan litu) wymyśloną przez prof. Michela Armanda z Uniwersytetu w Amiens (Francja). Następnie we współpracy z grupą prof. Armanda opracował elektrolity modelowe oparte na soli LiTDI, które były stabilne wobec metalicznego litu w szerokim zakresie potencjałów oraz wykazywały przewodnictwo jonowe zbliżone do elektrolitów dostępnych na rynku do celów komercyjnych.

Zsyntezował też według pomysłu dr Bukowskiej sole LiPDI (4,5-dicyjano-2-(pentafluorometylo)imidazolan litu) oraz LiHDI (4,5-dicyjano-2-(n-heptafluorometylo)imidazolan litu), które przebadał w zakresie ich właściwości użytkowe w elektrolitach opartych na rozpuszczalnikach modelowych.

Niezależnie od wyżej wymienionych badań, Pan dr inż. Leszek Niedzicki pracował nad metodologią pomiarów liczb przenoszenia kationu litu. Dorobek naukowy z tego okresu stanowią dwie publikacje oznaczone przez habilitanta A1 i A2.

Ocena dorobku naukowego dr inż. Leszka Niedzickiego

Na dorobek naukowy dr inż. Leszka Niedzickiego składa się 27 artykułów z list JCR (po doktoracie 25), 3 patenty w tym jeden zgłoszony do francuskiego urzędu patentowego EU (7 krajów), Chiny, Japonię i USA oraz 3 zgłoszenia patentowe.

Wszystkie prace dr Niedzickiego to publikacje wieloautorskie (od 2 do 11 współautorów) opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych, takich jak Journal of Power Sources, Electrochimica Acta, Synthetic Methods, Solid State Ionic.

Sumaryczny impact factor artykułów opublikowanych, gdzie współautorem jest dr Niedzielski to 116,5 (109,8 po doktoracie w tym obejmujących oceniane osiągnięcie naukowe 31,0), co daje IF na artykuł 4,3 (4,4 artykuły przedstawione jako osiągnięcie naukowe). Świadczy to, że prace publikowane prezentują wysoki poziom naukowy.

Miarą oddziaływania publikacji na środowisko naukowe związane z tematyką badawczą habilitanta jest liczba cytowań. Według bazy Web of Science z dnia 16.01.2019 całkowita liczba cytowani z 15 artykułów w których jako autor występuje habilitant wynosi 246 (bez samocytowań 236) przy indeksie Hirscha 9. Dane te zgodnie z bazą Scopus z dnia 16.01.2019 to 29 publikacji cytowanych 643 razy a współczynnik Hirscha 14. Wskaźniki te są bardzo dobre, ale biorąc pod uwagę interdyscyplinarny charakter prac, i doświadczalny ich charakter,

zrozumiały jest udział wielu autorów publikacji. Natomiast zgodnie z rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, jeżeli jest mowa o współautorstwie należy rozumieć precyzyjnie określony wkład w autorstwo habilitanta.

Habilitant w wykazie publikacji naukowych znajdujących się w bazie (JCR) opublikowanych po doktoracie (18 publikacji) określił swój udział procentowo. W 15 publikacjach habilitant określił swój udział od 5% do 20% (ekwiwalentny udział na jedną publikację 12%), w 2 udział 50% a w jednej 60%. W tym świetle wskaźniki według bazy Web of Science i Scopus do oceny dorobku naukowego habilitanta nie są imponujące.

Do dorobku naukowego habilitanta można zaliczyć też 6 publikacji naukowych w czasopismach międzynarodowych lub krajowych nie znajdujących się w bazie (JCR) z udziałem od 5% do 100%.

Habilitant aktywnie uczestniczył w realizacji międzynarodowych i krajowych projektów badawczych, w 2 międzynarodowych jako kierownik i główny wykonawca i w 4 krajowych jako wykonawca (w tym 2 po doktoracie). W dorobku naukowym dr Niedzickiego należy zwrócić uwagę na możliwy potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników badań, czego wyrazem są 3 przyznane patenty na sposób otrzymywania soli do elektrolitów w ogniwach galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych przy Jego udziale od 12,5% do 30% i 3 zgłoszenia patentowe z udziałem od 10% do 20%.

Habilitant założył spółkę FIT Sp. z o.o. spin-off Politechniki Warszawskiej, która uzyskała licencję na produkcję soli anionów z kationami metali nieorganicznych jak i organicznymi. Doświadczenia techniczne zebrane w powiększonej skali laboratoryjnej i w skali półtechnicznej będą mogły stanowić materiał do opracowania technologii i projektu technologicznego do uruchomienia produkcji w skali przemysłowej i oceny efektywności technologii.

Pomimo, że dorobek naukowy habilitanta jest wynikiem prac zespołowych, biorąc pod uwagę interdyscyplinarność i zakres tematyczny prac przy precyzyjnie określonym przez niego wkładzie procentowym w autorstwie oceniam, że dorobek naukowy dr inż. Leszka Niedzickiego może w pewnym stopniu uzasadniać wniosek o nadanie mu stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Ocena osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Podstawą osiągnięcia habilitacyjnego stanowi cykl 7 publikacji i jeden patent oznaczone we wniosku jako H1-H8. Wszystkie publikacje są wieloautorskie (od 2 do 9 współautorów), a habilitant szacuje swój udział w ich przygotowaniu od 30% do 70%. Wszyscy współautorzy publikacji złożyli oświadczenia o swoim udziale opisowo (nie podając szacunku procentowego). Opierając się na powyższych danych można stwierdzić, że udział habilitanta w przygotowaniu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe jest duży lub dominujący.

Treści publikacji są zgodne z tytułem osiągnięcia naukowego poddanego ocenie i zostały opublikowane w latach 2011-2017 w bardzo dobrych czasopismach takich jak: Journal of Power Sources, Electrochimica Acta, Synthetic Methods, Phys. Chem., Chem. Phys., RSC Adv., o czym dobitnie świadczy współczynnik oddziaływania (IF), który dla nich według bazy (JCR) wynosi 30,96.

Wiodącym nurtem badawczym stanowiącym podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego są zagadnienia związane z uzyskaniem elektrolitów do ogniw litowych lub litowo-jonowych opartych na nowych solach organicznych litu i typowych mieszaninach rozpuszczalników (węglanów organicznych) stosowanych w bateriach. Elektrolity te mają być konkurencyjne ze względu na właściwości użytkowe i parametry do aktualnie powszechnie stosowanych elektrolitów opartych na soli LiPF_6 .

W pracach H1, H2, H4, H7 habilitant przedstawia wyniki badań nad opracowaniem elektrolitów do ogniw litowych opartych na uzyskanych anionach i solach litowych podczas realizacji pracy doktorskiej (LiTDI i LiPDI). W pierwszym etapie badania dotyczyły właściwości użytkowych (przewodnictwo jonowe, udział kationu Li^+ w przewodnictwie jonowym, stabilność termiczna i elektrochemiczna, a także wobec komponentów i materiałów elektrodowych ogniwa, trwałość składników elektrolitu przy wielokrotnym cyklu ładowania – rozładowanie ogniwa, czas życia ogniwa), opracowanych elektrolitów w oparciu o sole LiTDI i LiPDI i standardowe mieszaniny rozpuszczalników, węglanów organicznych EC, DMC (1:1) przy stężeniu soli 1M. Opracowane elektrolity wykazują porównywalne lub lepsze właściwości użytkowe w porównaniu do elektrolitu opartego na soli LiPF_6 z wyjątkiem przewodnictwa jonowego, które było niższe ($6,5 \text{ mS cm}^{-1}$), ale spełnia ono wymagania dla elektrolitów do ogniw litowo – jonowych opartych na solach litu z anionami słabokoordynującymi [H1]. Powyższe badania zostały przeprowadzone w elektrolitach nieoptymalnych ze względu na

stężenie soli jak i składu rozpuszczalnika. W następnym etapie realizowanym w ramach projektu EurLion badania dotyczyły optymalizacji składu elektrolitu opartego na soli LiTDI (zmiany stężenia soli od 0,2 do 1,4 molkg⁻¹) i zmiennym składzie rozpuszczalnika składającego się w różnych proporcjach z mieszaniny węglanu etylenu (EC) (podstawowy składnik), węglanu dietyleny (DEC), węglanu etylowometylowego (EMC), węglanu dimetylowego (zmniejsza lepkość) i dimetoksyetanu (DME) (zwiększa przewodnictwo jonowe).

Powiązanie badań spektroskopowych z elektrochemicznymi pozwoliło na analizę procesu solwatacji kationu litu i określenie optymalnego stosunku molowego pomiędzy kationami litu i solwatającymi je cząsteczkami rozpuszczalnika ze względu na przewodnictwo jonowe elektrolitu i liczbę przenoszenia kationów litu [H2]. W pracy [H4] przedstawiono dalsze badania nad doбором składu mieszaniny rozpuszczalnika dla uzyskania elektrolitu o wysokim przewodnictwo jonowym w niskich temperaturach.

Udało się uzyskać rozpuszczalnik dla którego elektrolit zawierający sól LiTDI przy stężeniu 0.3 – 0.7 molkg⁻¹, miał efektywną wartość przewodnictwa kationów litu taką, jak elektrolit zawierający LiPF₆.

Uzyskane elektrolity, potwierdziły swoje dobre właściwości w badaniach użytkowych jak i w testowych półogniwach.

W ostatnim etapie badań przygotowano kompozycję elektrolitu o parametrach wymaganych w przemyśle do produkcji ogniw litowo – jonowych. Testowano elektrolity z dodatkami FEC i VC stabilizującymi SEI. Stwierdzono, że dla modyfikowanego elektrolitu opartego na LiTDI i mieszaninie EC:DMC (1:2 wagowo) uzyskuje się najwyższe pojemności elektryczne i najmniejszy jej spadek podczas „cyklowania” półogniwa z elektrodą wykonaną z kompozytu węglowo-krzemowego [H7].

Końcowym efektem powyższych badań było wyprodukowanie 1 dm³ opracowanego elektrolitu i przekazanie do CEA w Grenobl dla wyprodukowania próbnej partii ogniw litowo – jonowych.

Powyższe prace [H1, H2, H4, H7] są spójne i zmierzały do opracowania elektrolitu na bazie LiTDI i komercyjnego wykorzystania w produkcji ogniw litowo - jonowych. Innych zagadnień dotyczyły badania opisane w publikacji [H3]. W pracy tej przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem cieczy jonowej, opartej na słabokoordynującym anionie TDI⁻ i kationie z grupy imidazoliowych związków (N-metyloimidazole). Drugim wiodącym zagadnieniem badawczym habilitanta były prace nad otrzymaniem nowych soli litowych, które mogły by

stanowić podstawę elektrolitów do ogniw litowo – jonowych z elektrodą z metalicznego litu [H5, H6, H8]. Druga generacja soli została zaprojektowana pod kątem możliwości zwiększania równomiernej delokalizacji ładunku ujemnego w cząsteczce związku, dla zmniejszenia zdolności koordynacyjnej jonów litu.

W tym celu do struktury cząsteczki anionu TDI^- dołączono drugi pierścień aromatyczny i otrzymano 5,6 – dicyjano – 2 – (trifluorometylo)benzimidozalan litu LiTDBI [H5], a następnie po zastąpieniu w pierścieniu bezenowym dwóch atomów węgla atomami azotu otrzymano 4,5 dicyjano – 2 – (trifluorometylo)imidazopirazynian litu LiTDPI [H6]. Badania użytkowe elektrolitów opartych na tych solach wykazały ich wysoką stabilność: elektrochemiczną, termiczną, chemiczną, a tylko dla elektrolitu zawierającego sól LiTDPI wysokie przewodnictwo jonowe i wysoką liczbę przenoszenia kationu litu [H6]. Stwierdzono też, że w ogniwie z elektrolitem opartym na soli LiTDPI , uzyskuje się pojemność elektryczną powyżej 95% pojemności teoretycznej dla grafitu, która po 50 cyklach zmienia się nieznacznie co świadczyło o wysokiej stabilności badanego układu.

Sól ta może więc stanowić konkurencyjny zamiennik soli LiPF_6 przy opracowaniu do wdrożenia nowych elektrolitów do ogniw litowo – jonowych. W ramach prac nad trzecią generacją nowych anionów opracowano sposób syntezy nowych struktur niearomatycznych bez atomów fluoru w strukturze cząsteczki (znaczenie ekologiczne)[H8]. Uzyskano patent na sposób otrzymywania soli litowych, 1,1,2,3,3, - pentacyjanopropenu (LiPCP) i 1,1,2,4,5,5 – heksacyjnopenta-3-aza-1,4-dieniu (LiHCAP).

W wstępnych badaniach użytkowych sole te wykazały wysoką stabilność elektrochemiczną i termiczną a przy wybranych rozpuszczalnikach uzyskano kilka elektrolitów o wysokim przewodnictwie jonowym (7 mS cm^{-1}). Sole te mogą być bardzo konkurencyjne w stosunku do soli LiPF_6 przy opracowaniu nowych technicznie i ekonomicznie użytkowych elektrolitów do ogniw litowo - jonowych.

Moim zdaniem prace dokumentujące osiągnięcia naukowe dr Niedzickiego pokazują dobrze rozwój naukowy habilitanta i są w znacznym stopniu wystarczające, ze względu na oryginalność badań, charakter poznawczy i aplikacyjny do wnioskowania o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Ocena dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracy międzynarodowej

Dr inż. Leszek Niedzicki ma bardzo znaczący dorobek dydaktyczny.

Przygotował i prowadzi autorskie wykłady na Wydziale Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej z Chemii, Elektrochemii i Akumulatorów w języku polskim i angielskim oraz prowadził dużo wykładów i ćwiczeń laboratoryjnych na Wydziale Chemicznym. Dotyczyły one między innymi elektrolitów do ogniw litowo – jonowych, syntezy, charakteryzacji i przetwórstwa materiałów funkcjonalnych, elektrolitów polimerowych. Był promotorem 11 prac inżynierskich i 8 prac magisterskich. Aktualnie jest promotorem pomocniczym dwóch otwartych przewodów doktorskich.

W ramach działalności dydaktycznej i popularyzatorskiej prowadził zajęcia dydaktyczne w ramach projektu edukacyjnego „Uniwersytet Dzieci” i w ramach unijnego Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki „Szukając Einsteina – Akademia Umysłów Ścisłych”. Występował też wielokrotnie w środkach masowego przekazu (radio, telewizja) w roli eksperta do spraw akumulatorów i przechowywania energii oraz wykonał 2 ekspertyzy dla przemysłu w zakresie elektrochemii.

Prace swoje bardzo szeroko promował na konferencjach i sympozjach zagranicznych w formie 28 referatów i 27 posterów, a także krajowych (7 referatów i 2 postery), był też współorganizatorem 3 konferencji naukowych.

Szeroko współpracował naukowo z międzynarodowymi jednostkami badawczymi (11) i krajowymi (6), co świadczy o umiejętności współpracy habilitanta i uznaniu jego pozycji naukowej w środowisku badaczy zajmujących się tematyką z zakresu materiałów do ogniw litowo – jonowych, co dobitnie potwierdza też recenzowanie przez habilitanta 25 artykułów w czasopismach z listy (JCR), a w tym 3 w Energy and Environmental Science (IF=30,07), oraz udział w sieci badawczej ALISORE od 2008 r. i członkostwo w organizacjach międzynarodowych, International Society of Electrochemistry (od 2014 r.), The Electrochemical Society (od 2009 r).

Podsumowanie

Reasumując stwierdzam, że przedstawione mi do oceny osiągnięcie naukowe, dorobek naukowy i dorobek organizacyjny dr inż. Leszka Niedzickiego spełniają wymogi 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. z 2016 r. poz. 882 z późniejszymi zmianami w odniesieniu do wniosku o stopień naukowy doktora habilitowanego. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie dr inż. Leszka Niedzickiego do dalszych etapów postępowania w przewodzie habilitacyjnym.

