



Poznań, dnia 19 kwietnia 2018 roku

Recenzja dorobku oraz osiągnięć naukowych dr inż. Macieja Dranki w związku z postępowaniem o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Podstawą przygotowania niniejszej recenzji jest pismo Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. inż. Wojciecha Wróblewskiego z dnia 3 kwietnia 2018 r. w związku z decyzją Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów o powołaniu mnie na recenzenta w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego dr inż. Maciejowi Drance. Ocenę przeprowadziłam w oparciu o nadesłane materiały: autoreferat wnioskodawcy, kopie prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego oraz oświadczenia współautorów tych prac, wykaz opublikowanych prac naukowych, informację o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki.

1. Sylwetka dr inż. Macieja Dranki

Maciej Dranka ukończył studia chemiczne w 2002 r. uzyskując stopień magistra inżyniera technologii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Warto dodać, że ukończył je w trybie indywidualnym z wyróżnieniem po czterech latach studiów. Rozpoczęte jeszcze w trakcie studiów badania nad kompleksami zasad Schiffa z metalami grup głównych kontynuował w ramach pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego. Doktorat ukończył z wyróżnieniem w 2007 r. Jego osiągnięcia docenione zostały przez Fundację Nauki Polskiej, która przyznała mu stypendium START dla najzdolniejszych młodych naukowców. Począwszy od 2007 r. dr inż. Maciej Dranka zatrudniony jest na etacie adiunkta w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego Wydziału Chemicznego PW i pracuje w grupie kierowanej przez prof. dr hab. inż. Janusza Zacharę. Po doktoracie dr inż. Maciej Dranka zmienił tematykę badawczą ukierunkowując się przede wszystkim na badania strukturalne wykorzystujące metody dyfrakcyjne.

2. Cykl prac *'Badania struktury faz krystalicznych soli litowych i sodowych z anionami heterocyklicznymi w zastosowaniu do charakteryzacji elektrolitów bateryjnych'*

2.1. Strona formalna

Podstawę wniosku o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego stanowi cykl 10 współautorskich monotematycznych prac dotyczących właściwości elektrochemicznych imidazolanowych soli litowych i sodowych i ich potencjalnego zastosowania w bateriach. Prace wchodzące w skład cyklu ukazały się w okresie ostatnich sześciu lat w bardzo dobrych czasopiśmie z listy filadelfijskiej, a mianowicie w Polyhedronie (1 praca), Phys. Chem. Chem. Phys. (1 praca), Chem. Mater. (1 praca), J. Phys. Chem. C (5 prac), Sci. Rep. (1 praca), J. Phys. Chem. Lett. (1 praca). Mają one obecnie, wg bazy SCOPUS, 28 niezależnych cytowań (60 cytowań wraz z autocytowaniami). Prace te są wynikiem owocnej współpracy kilku grup badawczych na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Dr inż. Maciej Dranka jest autorem korespondencyjnym w publikacjach H1, H4, H5, H9 i H10, których istotną część stanowią badania strukturalne i oparte na nich rozważania właściwości elektrochemicznych. Swój udział w powstaniu tych prac Habilitant szacuje na 45-75%, natomiast w pozostałych pracach na 25-35%. W tych często wielowątkowych publikacjach wkład Habilitanta jest wyraźnie wyodrębniony i dotyczy badań, których celem było poszukiwanie relacji między strukturą krystaliczną badanych soli a charakterystyką opartych na nich elektrolitów bateryjnych. Z załączonych oświadczeń wynika, że w prowadzonych badaniach Habilitant odpowiadał przede wszystkim za badania dyfrakcyjne kryształów. Interpretacja wyników uzyskanych tą metodą nasunęła Habilitantowi szereg pomysłów, które stawały się podstawą koncepcji dalszych badań mających na celu głębsze poznanie relacji między strukturą kryształów badanych soli a ich właściwościami elektrochemicznymi.

Przygotowany przez Habilitanta ponad 20-stronicowy komentarz do cyklu 10 publikacji czyta się bardzo dobrze. Znajdziemy w nim genezę podjętych badań oraz ich cel. Uzyskane wyniki pokazane zostały poprzez pryzmat rozwoju koncepcji badań i na tle obecnego stanu wiedzy. Wyszczególnione zostały najważniejsze osiągnięcia stanowiące istotny wkład do badań nad elektrolitami jak również aspekt komercjalizacji uzyskanych wyników i dalsze plany badawcze.

2.2. Strona merytoryczna

Motywym przewodnim 10 publikacji przedstawionych przez dr inż. Macieja Drankę jako jego osiągnięcie habilitacyjne jest poszukiwanie relacji między strukturą soli litowych i sodowych z anionami aromatycznych N-heterocykli a ich właściwościami. Znalezienie tego typu zależności powinno przyczynić się do bardziej racjonalnego projektowania ciekłych i stałych elektrolitów opartych na tych solach, z myślą o ich przyszłych zastosowaniach bateryjnych. Badania relacji między strukturą soli a właściwościami bazujących na nich elektrolitów należą do rzadkości. Sole z anionami imidazolanowymi zawierającymi podstawniki nitrylowe i perfluoroalkilowe zaczęto badać stosunkowo niedawno pod kątem ich potencjalnego zastosowania w elektrolitach bateryjnych. Między innymi prace te prowadzone są na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W

ramach współpracy z grupami badawczymi zajmującymi się tą tematyką, Habilitant podjął się badań krystalograficznych, których początkowym celem było poznanie właściwości koordynacyjnych anionu 4,5-dicyjanoimidazolowego i jego analogów. Otrzymane wyniki okazały się na tyle ciekawe i ważne, że dały początek nowej, interesującej i wielowątkowej tematyce badawczej realizowanej przez Habilitanta.

Pierwsza praca z cyklu (H1) dotyczy badań strukturalnych kryształów trzech solwatów acetonitrylowych soli litowych z anionami 4,5-dicyjanoimidazolanowymi zawierającymi podstawnik perfluoroalkilowy. We wszystkich solach zaobserwowano identyczny dimeryczny cykliczny motyw strukturalny z podwójnym mostkiem litowym. Dalsze badania pokazały, że motyw ten jest typowy dla wielu solwatowanych dicyjanoimidazolanów.

Tematem kolejnej pracy (H2) były nowe ciecze jonowe otrzymane na bazie LiTDI i kationów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych. Habilitant zbadał strukturę kryształów dla trzech cieczy jonowych różniących się podstawnikiem alkilowym w kationie imidazoliowym. W kryształach dwóch cieczy jonowych zaobserwował tworzenie się jednowymiarowych polimerycznych sieci anionowych utworzonych z jonów Li^+ oraz anionów TDI^- . Ta obserwacja strukturalna pozwoliła wyjaśnić, dlaczego wzrost stężenia LiTDI w cieczy jonowej prowadzi do spadku jej przewodności.

W strukturach cieczy jonowych kationy imidazoliowe znajdowały się w lukach między polimerycznymi asocjatomii anionowymi. Ta obserwacja nasunęła Habilitantowi ciekawą myśl by poszukać takich układów, w których w sieć polianionową wbudowane byłyby kationy litu zdolne do przenoszenia ładunku. Efektem tego pomysłu było otrzymanie 10 adduktów LiTDI z glimami i eterami koronowymi, gdyż spodziewano się, iż te aprotyczne rozpuszczalniki będą konkurować z TDI^- przy wiązaniu kationów Li^+ . Wyniki badań tych adduktów są przedmiotem wyśmienitej pracy H4. Badania strukturalne pokazały, że stosunek liczby kationów Li^+ do liczby dostępnych eterowych atomów tlenu ma wpływ na proces agregacji w kryształach: im większa wartość stosunku molowego Li/O tym stopień agregacji jest większy. Ponadto, gdy stosunek Li/O jest równy lub większy niż $\frac{1}{2}$ w kryształach następuje dysproporcjonacja jonów litu. Pojawiają się jony Li^+ w zróżnicowanym otoczeniu: część jonów litu ma w swoim otoczeniu tylko aniony TDI^- , a pozostałe kationy mają w sferze koordynacyjnej przede wszystkim ligandy tlenowe. Ukoronowaniem tych obserwacji było otrzymanie solwatu LiTDI z tetraglimem, w którym asocjaty tworzone przez dwa jony litu związane z dwoma cząsteczkami glimu pakują się między polimerycznymi warstwami anionowymi. Imobilizacja anionów w postaci sieci polianionowej oraz obecność wolnych kationów zdolnych do przenoszenia ładunków pozwoliły uzyskać układ o dobrych parametrach elektrochemicznych przy wysokich stężeniach soli i w ciele stałym. Zaprzeczono tym samym poglądom, że wysoki stopień agregacji pojawiający się przy dużych stężeniach soli nieodwrotnie musi prowadzić do pogorszenia parametrów elektrochemicznych.

Badania rentgenograficzne adduktów LiTDI z glimami i eterami koronowymi ujawniły bogactwo typów koordynacji jonów litu przez anion TDI⁻. Praca H5, która powstała przy współpracy Habilitanta z dr Żukowską, dotyczy korelacji wyników krystalograficznych adduktów LiTDI z ich widmami Ramana. Praca ta dostarczyła narzędzia do analizy oddziaływań anion-kation i kation-solwent w oparciu o eksperymentalne widma ramanowskie. Pozwoliło to na przykład na przeprowadzenie badań skomplikowanych układów wielofazowych, takich chociażby jak elektrolity stałe powstałe przez rozpuszczenie LiTDI w matrycy poli(tlenku etylenu) (PEO). Na podstawie badań termicznych stwierdzono tu występowanie dwóch faz krystalicznych, α i β , powstałych z LiTDI i PEO a dostępne dane strukturalne pozwoliły dla każdej z tych faz zaproponować strukturę.

Dalsze badania stałych elektrolitów polimerowych opartych na LiTDI, które otrzymane zostały dla różnych stosunków molowych Li do tlenów eterowych, są przedmiotem pracy H6. Zaproponowana w pracy H5 struktura dwóch faz krystalicznych została tutaj potwierdzona i zoptymalizowana za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych. Badanie korelacji między przewodnictwem a składem fazowym tych elektrolitów pokazało, że w przypadku gdy stosunek O/Li wynosi 6, podczas ogrzewania zachodzi w nich dysproporcjonacja jonów litu, analogiczna do tej obserwowanej wcześniej w układzie LiTDI z tetraglimem. Warto tu podkreślić, że wyjaśnienie procesów zachodzących w badanych stałych elektrolitach polimerowych było możliwe tylko dzięki danym strukturalnym, które zostały wsparte obliczeniami teoretycznymi.

Przeprowadzone przez dr inż. Macieja Drankę badania krystalograficzne solwatowanych soli litowych z anionami heterocykli aromatycznych były bardzo pomocne przy dopracowaniu pól siłowych stosowanych w dynamice molekularnej. W pracy H8, która powstała we współpracy z prof. Johanssonem, przeprowadzono symulacje metodą dynamiki molekularnej dla układu LiTDI-tetraglim, dla różnych stężeń soli. Wyniki tych obliczeń okazały się zgodne z danymi eksperymentalnymi i również potwierdziły dysproporcjonację jonów litu w tym układzie. Zjawiska tego nie zaobserwowano natomiast, gdy w obliczeniach zamiast TDI⁻ użyto imidkowego anionu TFSI⁻.

Zastąpienie soli litowych solami sodu przy stale rosnącym światowym zapotrzebowaniu na baterie jest wysoce pożądane, stąd też trzy prace Habilitanta (H3, H7 i H9) dotyczą soli sodowych z anionami heterocyklicznymi w aspekcie ich właściwości elektrochemicznych. W pracy H3 znajdują się wyniki badań strukturalnych dla dwóch soli sodowych z anionami dicyjanoimidazolanowymi zawierającymi podstawnik perfluoroalkilowy. Parametry elektrochemiczne elektrolitów opartych na tych solach były obiecujące, dlatego Habilitant zdecydował się otrzymać solваты NaTDI, z glimami i eterami koronowymi oraz tetrahydrofuranem, analogicznie jak to zrobił w przypadku soli litowej, w celu poznania zdolności koordynacyjnych anionów TDI⁻ w stosunku do jonów sodowych. Badania tych solwatów są opisane w pracy H9. Sposoby koordynacji jonu Na⁺ przez TDI⁻ okazały się analogiczne do tych znalezionych w solwatach soli litowych. Bardzo ciekawa jest przedstawiona w tej

pracy przez Habilitanta interpretacja różnic w budowie soli litowych i sodowych bazująca na regule dopasowania walencyjności Browna oraz parametrach takich jak siła kwasowości kationu i siła zasadowości anionu. Przeprowadzona analiza wskazywała, iż deficyt tlenowych centrów donorowych prowadzący w przypadku soli litowych do zagregowanych polianionów i wolnych solwatowanych kationów, w przypadku soli sodowych skutkuje silnie zagregowanymi strukturami elektroobojętymi. Habilitant zaproponował, by w celu lepszego dopasowania jonów sodu i liganda imidazolanowego zmniejszyć siłę zasadowości liganda poprzez zwiększenie liczby centrów donorowych, na przykład poprzez wprowadzenie dodatkowego podstawnika nitrylowego. Badania soli sodowych z tak zmodyfikowanymi anionami heterocyklicznymi są tematem pracy H7.

W ostatniej pracy dołączonej do cyklu przedstawionego jako osiągnięcie habilitacyjne, dr inż. Dranka poświęca uwagę ważnemu zagadnieniu, a mianowicie roli jaką odgrywa woda w elektrolitach. Badaniom strukturalnym poddana została seria hydratowanych soli LiTDI otrzymanych na drodze hydrolizy soli LiDTI lub jej solwatów z glicerolą. Badania te dostarczyły informacji o preferowanym sposobie asocjacji w układzie LiTDI-woda i właściwościach koordynacyjnych anionu TDI w obecności cząsteczek wody. Pozwoliły one również wyjaśnić wpływ jaki ma dodatek LiTDI w osiągnięciu większej stabilności przez elektrolity w obecności wilgoci.

Cykl 10 prac przedstawiony przez dr inż. Macieja Drankę jako jego osiągnięcie naukowe jest niezwykle interesujący. Habilitant pokazuje w nich kluczową rolę jaką w zrozumieniu właściwości elektrochemicznych stężonych lub stałych elektrolitów oraz w projektowaniu nowych soli do zastosowań bateryjnych mogą odgrywać badania strukturalne w fazie stałej. Jego prace wniosły bez wątpienia spory wkład w poznanie relacji między strukturą a właściwościami elektrochemicznymi soli litu i sodu z anionami cyjanoimidazolanowymi.

3. Dorobek naukowy

Zgodnie z dostarczonymi materiałami na całkowity dorobek publikacyjny Habilitanta składają się 42 publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym czynniku wpływu (IF) równym 185,3. Po doktoracie, a dokładniej w latach 2011-2018, ukazało się 35 prac i 10 z nich dr inż. Maciej Dranka wskazuje jako swoje osiągnięcie naukowe w postępowaniu habilitacyjnym. Publikacje habilitanta ukazały się prestiżowych czasopismach chemicznych o profilu ogólnym (*J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem., Chem.-Eur. J., Chem. Commun., New J. Chem., Sci. Rep.*) jak i bardziej specjalistycznym (*Coord. Chem. Rev., J. Phys. Chem. Lett., J. Phys. Chem. C, Phys. Chem. Chem. Phys., Inorg. Chem., J. Org. Chem., Chem. Mater., Cryst. Growth Des., CrystEngComm, Dalton Trans., Organometalics, Electrochim. Acta* i inne). Wszystkie prace, których współautorem jest Habilitant mają 537 cytowań (bez autocytowań), a indeks Hirscha dla jego prac wynosi obecnie 12. Dr inż. Maciej Dranka jest również współautorem trzech krajowych zgłoszeń patentowych oraz jednego zgłoszenia

międzynarodowego. Bez wątplenia jest to bardzo dobry dorobek naukowy jak na stosunkowo młodego badacza.

Jak wspomniałam wcześniej, po doktoracie Habilitant rozbudował swój warsztat badawczy o strukturalne badania dyfrakcyjne. W połączeniu z doświadczeniem zdobytym w trakcie wykonywania pracy doktorskiej dało mu to większą niezależność w kształtowaniu własnej tematyki badawczej. W początkowym okresie jego badania dotyczyły nieorganiczno-organicznych związków hybrydowych arsenu(III) oraz odmian polimorficznych tlenku arsenu, włączając w to wysokociśnieniowe badania dyfrakcyjne. Habilitant podjął również współpracę z grupami badawczymi na macierzystym Wydziale. Szczególnie owocna była współpraca z dr hab. inż. Pawłem Horegladą nad kompleksami galu i indu z karbenami N-heterocyklicznymi oraz z prof. dr hab. Władysławem Wieczorkiem w obszarze chemicznych źródeł prądu. Ta ostatnia współpraca pozwoliła Habilitantowi na wyodrębnienie własnej tematyki, która stała się podstawą sformułowanego osiągnięcia habilitacyjnego. Dr inż. Maciej Dranka ma w swoim dorobku dwa wykłady na zaproszenie na konferencjach zagranicznych oraz wiele wystąpień ustnych na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jego prezentacje posterowe dwukrotnie uzyskały nagrodę na Zjazdach PTChem. Za osiągnięcia naukowe Habilitant otrzymał dwukrotnie zespołową Nagrodę I stopnia Rektora PW. Dr inż. Dranka otrzymał stypendium START od Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, pozyskał finanse na swoje badania w ramach grantu Dziekana Wydziału Chemicznego PW dla młodych naukowców oraz w konkursie CAS/2/POKL w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Był również wykonawcą w projektach finansowanych przez Honda R&D Europe. Wielka szkoda, że jego liczne wnioski grantowe do NCN nie uzyskały nigdy finansowania.

W mojej opinii aktywność naukowa oraz całkowity dorobek naukowy dr inż. Macieja Dranki uzyskany po doktoracie spełniają z nawiązką wymagania stawiane habilitantom.

4. Charakterystyka dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Na podstawie wypełnionej ankiety osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych dr inż. Maciej Dranka jawi się jako zapalony dydaktyk, któremu powierzono prowadzenie wykładów kursowych z podstaw chemii oraz z chemii ogólnej. Brał on również udział w opracowaniu lub modyfikacji programu ćwiczeń audytoryjnych oraz laboratoryjnych z podstaw chemii oraz chemii nieorganicznej. Dla szczególnie uzdolnionych studentów I roku przygotował autorski program laboratorium 'Chemia nieorganiczna', który realizuje od 2014 r. Do tej pory sprawował opiekę nad dwiema inżynierskimi pracami dyplomowymi i dwiema pracami magisterskimi. Ponadto sprawował opiekę nad dwoma studentami w ramach indywidualnego toku studiów.

Bardzo wiele czasu poświęca popularyzacji chemii nieorganicznej i krystalografii wśród młodzieży szkolnej. Od 10 lat jest członkiem Komitetu Organizacyjnego Konkursu Chemicznego organizowanego przez PW. Wielokrotnie wykladał w ramach akcji 'Szkoła Młodego Chemika' skierowanej do uczniów szkół ponadpodstawowych oraz prowadził zajęcia laboratoryjne dla uczniów szkół średnich. Przygotował i poprowadził również kurs z rentgenografii strukturalnej dla zagranicznych doktorantów w ramach tygodniowej szkoły 'Alistore Summer School' zorganizowanej w Warszawie.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone przez dr inż. Macieja Drankę badania zaprezentowane jako jego osiągnięcie naukowe w postępowaniu habilitacyjnym mają charakter badań podstawowych. Cechuje je nowatorskie myślenie, kreatywność, spójność i poprawność metodyczna. Nie mam żadnych wątpliwości, że zarówno prezentowane osiągnięcie naukowe jak i cały dorobek naukowy dr inż. Macieja Dranki spełniają zwyczajowe jak i określone ustawowo wymogi stawiane habilitantom i stanowią podstawę do ubiegania się przez niego o stopień doktora habilitowanego. Upoważnia mnie to do sformułowania wniosku do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.



Prof. dr hab. Maria Gdaniec
profesor zwyczajny