



Prof. dr hab. Marek Wołczyr
Oddział Badań Strukturalnych
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
Wrocław

Wrocław, 16 kwietnia 2018 r.

OCENA

osiągnięcia naukowego

pt. „Badania struktury faz krystalicznych soli litowych i sodowych z anionami heterocyklicznymi w zastosowaniu do charakteryzacji elektrolitów bateryjnych”
oraz całokształtu dorobku naukowego

dr. inż. Macieja Dranki

w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Dr inż. Maciej Durka jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, na którym w roku 2002 uzyskał tytuł magistra inżyniera chemii. W roku 2007, na tym samym Wydziale, obronił z wyróżnieniem pracę doktorską pt. „Synteza, budowa i reaktywność kompleksów metali grupy III z zasadami Schiffa” wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego. Od 2007 roku jest zatrudniony na macierzystym wydziale na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego.

1. Ocena osiągnięcia naukowego pt. „Badania struktury faz krystalicznych soli litowych i sodowych z anionami heterocyklicznymi w zastosowaniu do charakteryzacji elektrolitów bateryjnych”

W ramach postępowania habilitacyjnego dr inż. Maciej Dranka przedstawił cykl 10 powiązanych tematycznie publikacji, które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach anglojęzycznych o obiegu międzynarodowym w latach 2013 – 2018. Publikacje te, o średnim *impact factorze* 5.11, były cytowane do tej pory przynajmniej 55 razy. Prace są wieloautorskie, ale Habilitant jest pierwszym autorem w 3 z nich, a autorem korespondującym w innych 2. Szacuje swój udział w przedstawionych do oceny pracach (w porozumieniu ze współautorami) od 25 do 75%. Widać zresztą „dojrzewanie” Habilitanta: dwie ostatnie publikacje (choć także i pierwsza) powstały najpewniej z jego inicjatywy i pod jego kierunkiem.

Habilitant przygotował 20-stronicowy autoreferat w którym zgrabnie połączył nicią przewodnią 10 publikacji powstałych na przestrzeni 5 lat. Autoreferat zawiera 41

odnośników literaturowych.

Tematyka prac wchodzących w skład habilitacji dotyczy syntez, badań strukturalnych i badań fizykochemicznych nowych, złożonych elektrolitów znajdujących zastosowanie we współczesnych bateriach litowo- i sodowo-jonowych. Są to więc prace o dużym znaczeniu aplikacyjnym, mogące mieć wpływ na optymalizację tych – jakże popularnych we współczesnym świecie – urządzeń, zarówno pod kątem efektywności, jak i bezpieczeństwa oraz wpływu na środowisko naturalne. Badanie te są także kopalnią interesujących problemów naukowych, tak strukturalnych, jak i fizykochemicznych.

Prace stanowiące habilitację sam Autor dzieli na 3 grupy ze względu na rodzaj kationu metalu występującego w badanych związkach: 6 prac dotyczy badań soli litu, 3 – soli sodu, wreszcie jedna – hydratów soli litowych.

A. Badania soli litowych

W pracy **H1** scharakteryzowano metodami dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach nową generację soli, pochodnych imidazolu. Opisano struktury krystaliczne trzech soli litu zawierających aniony 4,5-dicyjanoimidazolowe podstawione grupami trifluorometylowymi (aniony TDI), pentafluoroetylowymi (aniony PDI) i heptafluoropropylowymi (aniony HDI). Badane związki krystalizowały jako dimery solwatowane acetonitrylem z poczwórnymi skoordynowanymi kationami litu. Badania struktur krystalicznych dostarczyły informacji o zdolności koordynacyjnej podstawionych anionów 4,5-dicyjanoimidazolowych. Habilitant oznaczył w tej pracy 3 nieznane wcześniej struktury krystaliczne: LiTDI·2MeCN, LiPDI·2MeCN oraz LiHDI·2MeCN.

W pracy **H2** przedstawiono sposób syntezy i właściwości elektrochemiczne 3 nowych cieczy jonowych otrzymanych z litowej pochodnej TDI: EMImTDI, PMImTDI i BMImTDI (w powyższych formułach występują aniony TDI z kationami 1-alkilo-3-metyloimidazolowymi, gdzie alkil oznacza grupy etylowe, propylowe i butylowe). Ponieważ występujące w badanych cieczach jonowych aniony TDI zawierają mniej atomów fluoru niż powszechnie stosowany w produkcji baterii związek LiPF₆, a także dzięki występowaniu w nich wiązań C-F (zamiast P-F), otrzymane materiały są mniej podatne na emisję fluoru lub fluorowodoru pod wpływem temperatury. Badane cieczy są niepalne, dzięki czemu uzyskany z nich elektrolit może być bezpieczniejszy i przyjaźniejszy środowisku. Stabilność termiczną syntetyzowanych związków badano za pomocą DSC i TGA i nie zaobserwowano sygnału rozkładu do 250°C. Poprzez zmieszanie otrzymanych cieczy jonowych z solą LiTDI otrzymano elektrolity wykazujące doskonałe właściwości: wysokie przewodnictwo jonowe, dużą liczbę przenoszenia kationów litu, niską lepkość i dobrą stabilność elektrochemiczną. Przeprowadzone przez Habilitanta analizy strukturalne monokryształów 3 wspomnianych wyżej soli litu pokazały, że struktury dwóch ostatnich składają się z jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych o wzorze [Li(TDI)₂]_nⁿ⁺, w których lukach lokują się kationy imidazoliowe.

Szczególnie bogata w część strukturalną jest praca **H4** w której Habilitant przeprowadził rentgenowską analizę strukturalną 10 kryształów otrzymanych w wyniku syntezy LiTDI z rozpuszczalnikami aprotycznymi (glimami i eterami koronowymi) w celu skorelowania ich struktury molekularnej z danymi otrzymanymi w badaniach spektroskopowych i termicznych. W zależności od stosunku molowego Li:O w solwatach soli LiTDI w obecności glimów i eterów koronowych następuje zmiana sposobu agregacji w fazie stałej: od izolowanych jonów, poprzez monomery, dimery, łańcuchy i wstęgi, aż po

warstwy i agregaty 3-wymiarowe. Proces agregacji postępuje wraz ze zmniejszaniem się liczby dostępnych centrów donorowych eteru w stosunku do kationów litu.

Praca **H5** jest uzupełnieniem pracy **H4** o komplementarne analizy spektroskopowe. Porównując struktury otrzymane z rentgenowskiej analizy strukturalnej z widmami Ramana, autorzy znaleźli swoiste „odciski palców” różnych motywów strukturalnych, które opisane zostały w pracy **H4**. Analizy takie dostarczają cennych informacji o preferencjach koordynacyjnych podstawionych anionów TDI i stanowią podstawę do dalszego opracowania modelu elektrolitów zawierających poli(tlenek etylenu) - PEO.

Badania elektrolitów typu LiTDI – PEO podjęto w pracy **H6**. Udziałem Habilitanta było wykrycie w badanym układzie dwóch faz krystalicznych. Zostały one także zamodelowane numerycznie. Uzyskane wyniki pozwoliły na wgląd w strukturę badanych elektrolitów i pomogły w zrozumieniu na poziomie molekularnym czynników wpływających na właściwości elektrochemiczne i relacje fazowe. W pracy wykazano, że zdolność do tworzenia fazy o niskiej temperaturze topnienia może być wykorzystana do obniżenia temperatury pracy elektrolitu. Umożliwiło to zachowanie amorficzności elektrolitów w 30°C przez 80 dni.

W pracy **H8** poświęconej teoretycznym obliczeniom metodami DFT oraz dynamiki molekularnej dla elektrolitów LiTDI-glim oraz LiTFSI-glim (gdzie: TFSI = anion bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowy) przeanalizowano proces dysproporcjonacji połączonej z formowaniem zagregowanych struktur polianionowych. Pomocna okazała się możliwość doboru parametrów pola siłowego z wykorzystaniem rzeczywistych fragmentów strukturalnych zidentyfikowanych na podstawie badań dyfrakcyjnych na monokryształach w pracy **H4**. Symulacje przeprowadzone dla elektrolitów w układzie LiTDI-G4 o wzrastającym stężeniu soli potwierdziły występowanie procesu dysproporcjonacji zgodnego z wynikami badań strukturalnych. W pracy pokazano, że elektrolity zawierające TFSI tworzą solwatowane ciecze jonowe, podczas gdy elektrolity oparte na TDI tworzą agregaty jonowe. W tych ostatnich mogą nieoczekiwanie powstawać wolne obiekty kationowe, nawet przy bardzo wysokich stężeniach soli, co prowadzi do poprawy transportu jonowego.

B. Badania soli sodowych

W artykule **H3** opisano syntezę i podstawowe właściwości elektrochemiczne i strukturalne nowo otrzymanych soli sodowych do zastosowań w ciekłych niewodnych elektrolitach sodowych. Zsyntetyzowano dwie sole sodowe z anionami dicyjanoimidazolowymi zawierającymi podstawnik trifluorometylowy (NaTDI) i pentafluoroetylowy (NaPDI) z węglanem propylenu (PC) jako rozpuszczalnikiem. Strukturę soli potwierdzono za pomocą spektroskopii Ramana, jądrowego rezonansu magnetycznego, dyfrakcji rentgenowskiej (tu zaznaczył się udział Habilitanta), termogravimetrii i różnicowej kalorymetrii skaningowej. Badania elektrochemiczne obejmowały pomiary przewodnictwa jonowego, lepkości dynamicznej i stabilności elektrochemicznej roztworów soli w węglanie propylenu w różnych temperaturach. Widma Ramana elektrolitów zostały wykonane w celu dokładnego monitorowania stopnia asocjacji jonów, w szczególności tendencji do ich parowania. Badania te pokazały, 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, prowadzi zawsze do tworzenia się związków bardziej zagregowanych.

W pracy **H9**, będącej odpowiednikiem pracy **H4** w przypadku soli litu, przeprowadzono kompleksową analizę strukturalną soli NaTDI z glimami, tetrahydrofuranem i eterami koronowymi. Habilitant oznaczył struktury krystaliczne 10 adduktów o różnych proporcjach O:Na i skorelował je z danymi spektroskopowymi i wynikami badań temperaturowych. Autorzy, podobnie jak w przypadku soli litowych, znaleźli szeroką gamę typów koordynacji anionów. Odkryte sposoby agregacji soli sodowych potwierdzają występowanie mechanizmu dysproporcjonowania solwatów przy wysokich stężeniach soli, które można wykorzystać do opracowania nowych układów soli heterocyklicznych do akumulatorów sodowych.

W pracy **H7** przedstawiono pierwsze badania strukturalne soli sodowych z percyjanoowymi anionami 2,4,5-tricyjanoimidazolowymi (TIM) i tetracyjanopirołowymi (TCP). Sole te zostały wykorzystane do stworzenia stałych elektrolitów polimerowych wykazując bardzo dobre 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 *n-stacking*. Co istotne, tego typu asocjacja anionów poprzez słabe niekwalencyjne 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.

C. Badania hydratów soli litowych

W pracy **H10** zbadano wpływ wody na elektrolity typu LiTDI-glim przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach i spektroskopii Ramana. Stwierdzono, że ekspozycja badanego elektrolitu na wilgoć z powietrza powoduje pojawianie się produktów hydrolizy powstających w wyniku stopniowego dodawania cząsteczek wody do sfery koordynacyjnej litu. W wyniku oznaczenia przez Habilitanta 8 struktur krystalicznych hydratów z układu LiTDI-H₂O wyróżniono kilka motywów strukturalnych jako preferowane sposoby koordynacji. Niski stosunek molowy O:Li prowadzi do tworzenia solwatów LiTDI-glim-woda i hydratów LiTDI. Stabilny na powietrzu trihydrat LiTDI zawiera pary jonowe utworzone przez kation litowy skoordynowany z imidazolowym azotem TDI. Kation litu koordynowany przez grupy nitrylowe i zawierający cząsteczki wody jest podstawowym motywem tworzącym dimeryczne związki o wzorze [Li(H₂O)₂TDI]₂, które występują w zagregowanych łańcuchach [Li(H₂O)TDI]_n tworzących strukturę monohydratu. Pokazano, że opisane motywy strukturalne występują zarówno w stałych, jak i w stopionych uwodnionych układach LiTDI.

Podsumowując: cykl 10 prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej dr. inż. Macieja Dranki stanowi znaczny wkład w rozwój chemii bateryjnych elektrolitów jonowych. Przedstawione prace, w których Habilitant odpowiedzialny był za syntezy materiałów i krystalograficzny aspekt publikacji, a także w niektórych przypadkach za modelowanie numeryczne, są pracami na poziomie światowym, lokującymi się w awangardzie syntez nowych materiałów jonowych i badań zjawisk w nich występujących. Wymienione przez Habilitanta najważniejsze osiągnięcia naukowe rozprawy, czyli:

- 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,

z pewnością zostały lub zostaną w przyszłości zauważone przez innych badaczy i staną się punktem wyjścia do dalszych badań, zarówno przez grupę warszawską, jak i uczonych z innych ośrodków na świecie. Habilitant w swoim Autoreferacie formułuje zresztą kilka interesujących przyszłych kierunków badań: „*Tematyka badań strukturalnych elektrolitów do baterii litowo-jonowych i sodowo-jonowych zawierających sole heterocyklicznych anionów okazała się bardzo interesująca i wielowątkowa. 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. Równoległe 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.*” Należy życzyć Habilitantowi realizacji tych planów.

2. Ocena istotnej aktywności naukowej Habilitanta

Dorobek naukowy dr inż. Macieja Dranki obejmuje 42 publikacje w dobrych i bardzo dobrych czasopismach z listy JCR (w tym 10 wchodzących w skład habilitacji). 35 z tych publikacji Habilitant opublikował po uzyskaniu stopnia doktora. Prace dotyczą syntez i badań różnorodnych związków organicznych, metaloorganicznych, kompleksowych, sporadycznie także nieorganicznych. Autor szacuje swój wkład do tych publikacji stosunkowo skromnie (5 – 20 %), tylko w wyjątkowych przypadkach uznaje go za wyższy (35 i 55%), ale nie ulega wątpliwości, że ma swój istotny wkład do powstania tych prac jako osoba odpowiedzialna za syntezę monokryształów, bądź za rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne i oznaczanie struktur otrzymanych kryształów. Warto tu dodać informację, której Habilitant nie podaje w swoich materiałach, a która świadczy o jego dużej aktywności jako krystalografa. Dwie najważniejsze krystalograficzne bazy danych zawierają liczne struktury oznaczone przez Habilitanta: *Cambridge Structural Database* – 90 rekordów, zaś *Inorganic Crystal Structure Database* – 53 rekordy.

Prace Habilitanta cytowane były do chwili obecnej co najmniej 537 razy (bez autocytowań), a jego indeks Hirscha wynosi 12.

Habilitant pochwalić się może współautorstwem jednego patentu dotyczącego metody otrzymywania elektrolitów stałych zawierających dikationy nieskoordynowane do anionów

solu heterocyklicznej i trzech zgłoszeń patentowych związanych również z tematyką elektrolitów bateryjnych.

Na wystąpienia konferencyjne Habilitanta składają się 2 referaty wygłoszone przez niego na międzynarodowych konferencjach organizowanych w kraju, 2 plakaty prezentowane osobiście na konferencjach zagranicznych oraz 4 plakaty prezentowane osobiście na konferencjach krajowych. W pozostałych 43 wystąpieniach konferencyjnych Habilitant był współautorem nieprezentującym komunikatu. Zaznaczam, że nie uwzględniam tu 8 wystąpień Habilitanta na konferencjach doktoranckich.

Habilitant nie kierował międzynarodowymi ani krajowymi projektami badawczymi (nie biorę pod uwagę grantu promotorskiego z KBN z okresu pracy nad rozprawą doktorską, ani grantu Dziekana Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej przyznawanego młodym naukowcom). Na uznanie zasługuje natomiast udział Habilitanta jako wykonawcy w dwóch edycjach grantu finansowanego przez Honda R&D Europe (Deutschland) GmbH we współpracy z Uniwersytetem Technologicznym w Göteborgu i Narodowym Instytutem Chemii w Ljubljanie dotyczącego badań elektrolitów do ogniw magnezowych znajdujących zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym.

Podsumowując: publikacyjny dorobek Habilitanta jest znaczny. Zarówno ilościowo jak i – zwłaszcza – jakościowo spełnia wymagania stawiane kandydatom w postępowaniu habilitacyjnym. Niedosyt może budzić niewielka liczba samodzielnych wystąpień konferencyjnych i brak uzyskanych grantów NCN bądź NCBiR, choć trzeba przyznać, że Habilitant zabiegał o nie. Na korzyść Habilitanta przemawia natomiast aspekt aplikacyjny jego prac: uzyskany patent i trzy zgłoszenia patentowe to dorobek godny uznania.

3. Dorobek dydaktyczny, popularyzatorski i organizacyjny Habilitanta; współpraca międzynarodowa

Dr inż. Maciej Dranka aktywnie uczestniczy w procesie dydaktycznym na swojej macierzystej uczelni. Od wielu lat prowadzi autorski wykład „Podstawy chemii” w wymiarze 30 godz. dla studentów kierunku Inżynieria Biomedyczna, a od roku także 20-godzinny wykład „Chemia ogólna I” dla studentów kierunku Biogospodarka. Prowadzi także ćwiczenia audytoryjne w wymiarze 30 godz. do wykładu „Podstawy chemii” dla studentów kierunku Technologia Chemiczna. Już wymienienie tych kilku przejawów aktywności dydaktycznej Habilitanta świadczy o jego dojrzałości w tym zakresie. A wspominałem tylko o trzech najważniejszych osiągnięciach.

Warto wspomnieć, że Habilitant opiekował się studentami realizującymi indywidualny tok studiów oraz był opiekunem 2 dyplomowych prac inżynierskich oraz 2 prac magisterskich.

Habilitant angażuje się z powodzeniem w działalność popularyzatorską wygłaszając wykłady dla uczniów szkół średnich w ramach Szkół Młodego Chemika (5 razy) i Chemicznego Obozu Naukowego PW (2 razy), pracując przy organizacji Konkursu Chemicznego organizowanego przez Wydział Chemiczny PW oraz opracowując zajęcia laboratoryjne dla uczniów szkół średnich.

Habilitant odbył wyjazd badawczy do ośrodka synchrotronowego ESRF w Grenoble oraz brał udział w Warsztatach Krystalograficznych zorganizowanych przy okazji Kongresu Międzynarodowej Unii Krystalografii w Montrealu. Uczestniczył także w Szkole Krystalograficznej w Erice. Brakuje jednak w naukowym życiorysie Habilitanta długoterminowego stażu podoktorskiego.

Habilitant był recenzentem 11 prac w kilku renomowanych czasopismach chemicznych: The Journal of Physical Chemistry, Chemistry of Materials, ACS Applied Materials & Interfaces, Physical Chemistry Chemical Physics, Biomedicine & Pharmacotherapy oraz RSC Advances.

Warto zaznaczyć, że prace Habilitanta spotkały się z uznaniem macierzystej uczelni, co zaowocowało dwukrotnie nagrodą Rektora PW I stopnia dla zespołu J. Zachara, M. Dranka i P. Guńka.

Podsumowując: Habilitant legitymuje się bogatym dorobkiem dydaktycznym i popularyzatorskim. Jest już ukształtowanym nauczycielem akademickim dobrze rokującym na przyszłość. Brakuje w jego życiorysie naukowym tak ważnego dla wszystkich młodych uczonych długoterminowego stażu podoktorskiego w innym (zagranicznym) ośrodku naukowym. To pewnie po części wina Habilitanta, ale także jego przełożonych. Habilitant nie miał także możliwości pracować jako promotor pomocniczy, choć był opiekunem 4 studenckich prac dyplomowych. Także aktywność konferencyjna Habilitanta jest poniżej przyjętych zwyczajowo norm. Jestem jednak w stanie przejść nad tymi brakami do porządku dziennego ze względu na bardzo wysoką jakość publikacji Habilitanta.

4. Konkluzja

Na podstawie oceny przedstawionego w ramach habilitacji przez dr. inż. Macieja Drankę cyklu 10 powiązanych tematycznie publikacji pod wspólnym tytułem „Badania struktury faz krystalicznych soli litowych i sodowych z anionami heterocyklicznymi w zastosowaniu do charakteryzacji elektrolitów bateryjnych” oraz całokształtu jego dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego **uważam, że wszystkie te komponenty spełniają warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz w Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i wnoszę do Wysokiej Komisji, a poprzez nią do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, o przyznanie dr. inż. Maciejowi Drance stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych.**

