

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Jarosza pod tytułem:

Spectroelectrochemical investigations of three-dimensional π -conjugated polymer structures based on 3-alkylthiophenes

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską wykonano w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Promotorem rozprawy jest profesor dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski.

Tematyka badawcza niniejszej rozprawy doktorskiej wpisuje się w aktualny nurt badań dotyczący polimerów elektroprzewodzących. Odkrycie organicznych materiałów o właściwościach (pół)przewodzących otworzyło nowe możliwości rozwoju elektroniki. Tego typu materiały obejmujące zarówno polimery, oligomery jak i związki małowcząsteczkowe cieszą się w ostatnich dekadach szczególnym zainteresowaniem ze względu na szerokie możliwości ich aplikacji nie tylko w technologii elektronicznej (m.in. diody elektroluminescencyjne, tranzystory polowe, ogniwa fotowoltaiczne), ale także do zastosowań medycznych (np. leki nowej generacji z elektrostymulowaną otoczką). Korzyści stosowania organicznych półprzewodników w konstrukcji różnych urządzeń, wynikają z praktycznie nieograniczonych możliwości chemicznego modyfikowania ich właściwości oraz łatwości integracji w przyrządach z wykorzystaniem stosunkowo tanich metodach produkcji.

Początek historii półprzewodników organicznych datuje się na lata 60 ubiegłego wieku, a przedstawicielem tego typu związków był odkryty w 1965 roku tzw. kompleks z przeniesieniem ładunku tetratriafulwalenu z tetracyjanochinonodimetanem. Jednakże istotnymi wydarzeniami, które zastymulowały dynamiczny rozwój badań półprzewodników organicznych było skonstruowanie w latach 80-tych XX pierwszych efektywnie działających przyrządów takich jak dioda elektroluminescencyjna (OLED) i ogniwo fotowoltaiczne (OPV) oraz przyznanie Nagrody Nobla w 2000 roku za odkrycie właściwości półprzewodnikowych domieszkowanego poliacetyleny.

Pomimo faktu, że półprzewodniki organiczne znalazły już komercyjne zastosowanie to wiele problemów związanych z ich przetwarzaniem, stabilnością i efektywnością pozostaje nadal nierozwiązanych. Dlatego też tematyka ocenianej rozprawy doktorskiej, poświęcona badaniom wybranych właściwości nowych polimerów skoniugowanych jest niezwykle aktualna. Przedmio-

tem badań w niniejszej pracy są kopolimery szczepione zawierające łańcuchy poli(3-heksylofenu) (P3HT) – polimeru semikrystalicznego o przewodnictwie typu *p*, zajmującego szczególnie ważne miejsce wśród polimerów sprzężonych. Polimer ten jest szeroko stosowany w konstruowaniu różnego typu urządzeń (opto)elektronicznych np. w tranzystorach polowych i ogniwach fotowoltaicznych. Doktorant skupia swoją uwagę na szczegółowym badaniu właściwości elektrochemicznych, optycznych i elektrycznych liniowego regioregularnego poli(3-heksylofenu) oraz 12 kopolimerów szczepionych, w których łańcuch główny stanowi polisiloksan, a łańcuchy boczne tworzą makrocząsteczki regioregularnego P3HT i polimerów nieskonjugowanych.

Napisana po angielsku rozprawa licząca 179 stron podzielona jest na rozdziały typowe dla rozpraw doktorskich wykonywanych w chemii, obejmujące cel pracy, część literaturową (66 stron), część eksperymentalną (10 stron), część zawierającą opis wyników badań własnych (50 stron) oraz dyskusję wyników wraz z wnioskami (5 stron). Części te poprzedzone są spisem skrótów stosowanych w pracy. Na końcu rozprawy znajduje się aneks z dodatkowymi informacjami, wykaz rysunków i tabel zamieszczonych w pracy oraz spis literatury cytowanej (230 pozycji).

Autor przedstawił bardzo ogólny cel pracy, ale sformułowany w ciekawy sposób – w postaci kilku pytań, na które poszukuje odpowiedzi poprzez zrealizowanie badań przedstawionych w rozprawie. Celem pracy było zbadanie, jak wpłyną zarówno boczne łańcuchy nieskonjugowane wprowadzone pomiędzy makrocząsteczki P3HT jak i zastosowany polisiloksan jako łańcuch główny kopolimerów szczepionych na określone właściwości w porównaniu do liniowego P3HT. Doktorant w pracy bada nie tylko wpływ obecności łańcuchów nieskonjugowanych, ale również wpływ ich budowy chemicznej, masy molowej bocznych makrocząsteczek P3HT jak i stopnia ich szczepienia, co można było przedstawić w celu pracy, który stałby się wtedy bardziej szczegółowy.

W obszernej części literaturowej Pan mgr inż. Tomasz Jarosz przedstawia zagadnienia dotyczące nie tylko podjętego w rozprawie problemu badawczego. Rozpoczyna od wyjaśnienia nomenklatury stosowanej dla polimerów elektroprzewodzących, klasyfikacji trójwymiarowych polimerów skoniugowanych obejmującej opis polimerów gwieżdzistych badanych pod kątem OLED i OPV oraz dendrymerów i hiperrozgałęzionych układów, co można było pominąć ponieważ tego typu polimery nie są przedmiotem pracy, poza tym nie bazują na P3HT. Następnie przedstawia kopolimery szczepione z naprzemiennym układem wiązań podwójnych, co jest ściśle związane z tematyką pracy. W kolejnym rozdziale Doktorant opisuje poli(3-alkilofeny) wraz z metodami ich syntezy, co można było również pominąć z uwagi na fakt, że pan Jarosz nie zajmował się syntezą związków badanych w ramach pracy doktorskiej. Następnie koncertuje się

na pochodnych polisiloksanu stosowanych jako komponenty materiałów dla elektroniki organicznej oraz szczegółowo przedstawia techniki badawcze, czyli metody spektroeletrochemiczne wykorzystane w pracy. Przegląd literatury opracowany na podstawie 224 artykułów, w zdecydowanej większości opublikowanych w ostatnich 10 latach, świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Autora do przeprowadzania prac naukowych i realizacji zamierzonych badań. Choć, jak wspominałam niektóre rozdziały mogłyby być pominięte, na rzecz rozwinięcia, tych dotyczących bezpośrednio zakresu badań realizowanych w pracy, czyli właściwości spektroeletrochemicznych samego P3HT oraz opisanych w literaturze kopolimerów szczepionych bazujących na P3HT.

W najważniejszej części pracy dotyczącej przedstawienia i omówienia przeprowadzonych badań Doktorant w sposób szczegółowy przedstawia uzyskane wyniki wraz z ich interpretacją. Pracę badawczą rozpoczyna Autor od badania wybranych właściwości regioregularnego P3HT w ciele stałym w postaci warstwy na platynie lub na ITO stosując pomiary elektrochemiczne (metodą woltamperometrii cyklicznej przy dwóch prędkościach skanowania 0,1 i 0,005 V/s), UV-vis-NIR spektroeletrochemiczne, i UV-vis chrono- spektroeletrochemiczne. Doktorant zastosował również spektroskopię elektronowego rezonansu spinowego (EPR) oraz badał przewodnictwo elektryczne warstwy P3HT. Należy zwrócić uwagę na fakt, że Autor niniejszej rozprawy zastosował szereg metod do gruntownego zbadania procesów elektrochemicznych zachodzących w warstwie P3HT i w umiejętny sposób łączy wyniki uzyskane różnymi technikami. Szkoda, że otrzymanych wyników Autor nie porównał z danymi literaturowymi, które wydają się powinny być dostępne z racji tego, że P3HT jest jednym z najczęściej badanych polimerów skoniugowanych. Kolejna część opisu pracy badawczej poświęcona jest kopolimerom szczepionym, które Autor podzielił na dwie grupy, a mianowicie trzy kopolimery z grupy polisiloksan-*graft*-[poli(3-heksylotionen;poli(tlenek etylenu))] oznaczone jako SilPEG-1-1, SilPEG-2-2 i SilPEG-4 oraz grupa zawierająca łańcuchy boczne niesprzężone o różnej budowie chemicznej. W tej grupie znajdują się też dwa kopolimery z poli(tlenkiem etylenu) stanowiącym łańcuchy boczne, aczkolwiek wydawałoby się logiczne umieszczenie ich w pierwszej serii polisiloksan-*graft*-[poli(3-heksylotionen;poli(tlenek etylenu))]. Badane kopolimery z pierwszej wymienionej grupy różnią się masą molową łańcuchów bocznych P3HT oraz jego stopniem szczepienia z polisiloksanem. Natomiast kopolimery z drugiej serii mają zbliżone wartości zarówno mas molowych i stopnia szczepienia P3HT, a różnią się budową chemiczną łańcuchów nieskoniugowanych. Do badania kopolimerów szczepionych Doktorant stosuje metody elektrochemiczne i spektroskopowe i uzyskane wyniki porównuje z wynikami otrzymanymi dla liniowego, wcześniej zbadanego P3HT. Przeprowadzone kompleksowe badania umożliwiają określenie wpływu wprowadzenia łańcuchów bocznych nieskoniugowanych, ich budowy, masy molowej P3HT i jego zawarto-

ści na właściwości istotne pod kątem zastosowań w elektronice organicznej. W toku realizacji pracy doktorskiej Doktorant uzyskał szereg interesujących wyników, wnoszących istotny wkład do wiedzy o kopolimerach szczepionych z bocznymi łańcuchami P3HT. W rozdziale poświęconym dyskusji i wnioskowi Doktorant udziela odpowiedzi na pytania postawione w celu pracy. Jako najbardziej obiecujące, wskazuje mgr inż. Tomasz Jarosz, kopolimery z grupy polisiloksan-*graft*-[poli(3-heksylotienon;poli(tlenek etylenu)]. Kopolimery tego typu wykazywały lepsze właściwości w stosunku do liniowego P3HT biorąc pod uwagę odwracalność procesu domieszkowania, przewodnictwo i stabilność właściwości w powtarzalnych cyklach domieszkowania. Dodatkowo zaobserwowano, odpowiednio korzystny i niekorzystny wpływ wzrostu masy molowej bocznych łańcuchów P3HT oraz zmniejszenie ich stopnia szczepienia.

Oceniana praca doktorska jest napisana logicznie, zawiera odpowiednie rysunki oraz wyniki zebrane w tabelach. Wysoko oceniam wkład pracy Doktoranta w przeprowadzone badania, wartość uzyskanych wyników i ich analizę. Mimo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Tomasza Jarosza, muszę jednak przedstawić także krytyczne uwagi, które zamieszczam poniżej.

1. Tytuł pracy sugeruje, że nie tylko kopolimery oparte P3HT ale też na innych poli(3-alkilotiofenach) będą obiektem badań.
2. Tytuł rozdziału 2.4.1.2. mógłby też być zwężony do P3HT.
3. W bibliografii rozprawy dotyczącej badań własnych nie znalazłam publikacji Autora, cytowanie takich prac ułatwia wyrobienie sobie zdania o znaczeniu uzyskanych wyników. Ponadto w pracy zabrakło osobnego wykazu publikacji i wystąpień konferencyjnych Doktoranta.
4. W części Eksperymentalnej, na stronie 77 w podrozdziale 3.3.1. pojawia się informacja, że szczegółowe warunki syntezy badanych kopolimerów można znaleźć w ostatnich pracach wymienionych wcześniej autorów, którzy otrzymali związki do badań. Jednakże nie podano odnośnika literaturowego. Brak wyjaśnienia skrótu PTFE na stronie 69. Nie podano jak metodą były otrzymane warstwy kopolimerów i P3HT na elektrodach (na platynie i ITO).
5. W rozdziale 4 należało podać istotne właściwości badanego P3HT takie jak wartości względnych mas molowych, ich rozrzut czy też stopień krystaliczności. Pojawia się też pytanie, czy ten sam polimer, oczywiście po odpowiednim zmodyfikowaniu, czyli wprowadzeniu grup winylowych przyłączano do polisiloksanu w przypadku serii z poli(tlenkiem etylenu). W tabeli 5.1 podana jest wagowo średnia masa molowa P3HT i jego stopień krystaliczności, jednak w tabeli 6.1 są inne wartości M_w tego polimeru i nie padano stopnia krystaliczności. W obu tabelach brakuje rozrzutu mas molowych. Informacja na stronie 90 o „*a relatively polydisperse P3HT*” niczego nie wnosi poza informacją, że nie jest to polimer o

rozzucie mas molowych zbliżonym do wartości 1. Wyrażenie „*mass spectroscopy*”, czyli spektroskopia mas (str. 90) nie jest poprawne, powinno być spektrometria mas. Poza tym do wyznaczenia mas molowych, jak wynika z rozdziału 3.1.1, zastosowano chromatografię żelową (też można było podać, czy wyznaczono względne czy bezwzględne masy molowe). W chemii polimerów stosuje się określenie unimodalny (unimodal) lub bimodalny (bimodal) rozkład mas molowych nie stosuje się terminu „*monomial, binomial*”. Doktorant próbuje tłumaczyć dlaczego pojedynczy pik utleniania obserwowany w pomiarze CV przy 0,238 V faktycznie, co wynika z symulacji, składa się z dwóch sygnałów przy 0,196 i 0,279 V. W celu wyjaśnienia tego zjawiska bierze pod uwagę różne czynniki. Wyklucza wpływ zanieczyszczeń i różnic w budowie chemicznej na podstawie analizy mas molowych: „*polymer film is not contaminated and consist of polymer chains that bear no significant structural differences*”. Jednak na podstawie unimodalnego sygnału chromatograficznego nie można wykluczyć obecności zanieczyszczeń ani różnic strukturalnych. W tym celu można było zastosować NMR i analizę elementarną.

6. Na stronie 89 Autor porównuje otrzymane parametry z pomiarów CV z wartościami symulowanymi, jednakże nie ma informacji jak wykonano symulacje, jaki zastosowano model.
7. Z otrzymanych wartości potencjałów utleniania i redukcji można było wyznaczyć potencjał jonizacji i powinowactwo elektronowe i na ich podstawie określić elektrochemiczną przerwę energetyczną. Z kolei te dane, tak jak i potencjały redukcji utleniania można było porównać z danymi literaturowymi, oczywiście o ile istnieją, biorąc pod uwagę wpływ stopnia krystaliczności.
8. Pojawia się też pytanie, czy badano grubość warstwy na elektrodzie, co jest szczególnie istotne gdy wyniki otrzymane z pomiarów CV linowego P3HT służą do analizy wpływu obecności polisiloksanu jak i nieskoniugowanych łańcuchów na właściwości kopolimerów szczepionych z bocznymi makrocząsteczkami P3HT.
9. Na widmie UV-vis P3HT raczej nie można łatwo zidentyfikować ugięcia pasma absorpcji przy 535 nm, może jest to kwestia skali. Tym bardziej wspomniane maksimum nie jest widoczne na rys. 4.7.
10. Uważam, że należało na rysunku przedstawić budowę chemiczną badanych kopolimerów. Autor używa nazwy „*polysiloxane*” (polisiloksan), jest to ogólna nazwa polimerów w których łańcuch główny składa się z powtarzających się na przemian atomów krzemu i tlenu. Atomy krzemu związane są z różnymi grupami organicznymi. Należało podać jakie podstawniki organiczne występują w tym przypadku.
11. W tabeli 5.1 Autor wyjaśnia skrót M_w jako liczbowo średnią masę molową, na określenie której stosuje się symbol M_n . M_w jest to wagowo średnia masa molowa. Poza tym litera „w”

powinna być w indeksie dolnym. Co znaczy kreska odnośnie stopnia krystaliczności kopolimeru oznaczonego SiPEG2-2?

12. Czy jest możliwa reorganizacja polimeru w warstwie? Na stronie 105 Autor zmianę kształtu krzywej CV tłumaczy reorganizacją polimeru w postaci warstwy w trakcie domieszkowania prowadzącą do wzrostu separacji między obszarem uporządkowanym i amorficznym. Natomiast na stronie 90 Doktorant twierdzi, że nie może zachodzić reorientacja/ reorganizacja polimeru w trakcie pomiaru CV.
13. Autor porównuje szczegółowo odpowiedź elektrochemiczną kopolimerów SiPEG1-1 i SiPEG2-2 z zachowaniem P3HT, pojawia się pytanie, czy warstwy na elektrodach są zbliżonej grubości, czy obserwowane różnice, czy podobieństwa nie wynikają ze znacznych różnic czy ich braku w grubości warstw?
14. Na stronie 108 jest niewłaściwie cytowany rysunek 4.4, chyba chodziło o rys. 4.6. Do tabeli 5.2 można było dodać, dla ułatwienia porównania, położenie maksimum pasma absorpcji P3HT. Proszę o wyjaśnienie sposobu wyznaczenia grubości warstwy podanej w tabeli 5.2.

Wymienione uwagi nie mają jednak zasadniczego wpływu na ogólną wysoką ocenę omawianej pracy. Reasumując, stwierdziłam, że Doktorant uzyskał w ramach ocenianej rozprawy interesujące wyniki, które mogą zainspirować do dalszych badań.

Warto wspomnieć, że Pan mgr inż. Tomasz Jarosz ma bardzo dobry dorobek naukowy, wg bazy *Web of Science* (stan na dzień 28 grudnia 2016); jest współautorem 11 publikacji (z lat 2012-2016) w bardzo renomowanych czasopismach znajdujących się na tzw. Liście Filadelfijskiej (jak *Electrochimica Acta* IF=4,803, *Journal of Materials Chemistry C* IF=5,066, *European Journal of Medical Chemistry* IF=3,902, *Acta Biomaterialia* IF=6,008, *Macromolecular Rapid Communications* IF=4.638). Wartość indeksu Hirscha Pana Jarosza wg bazy *Web of Science* wynosi **h=5**. Doktorant jest także współautorem wielu wystąpień konferencyjnych. Należy podkreślić również fakt, iż Pan Jarosz jest kierownikiem projektu badawczego finansowanego przez NCN oraz wykonawcą innych 7 projektów.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr inż. Tomasza Jarosza spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą o stopniach i tytule naukowym i zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z wnioskiem o dopuszczenie Pan mgr inż. Tomasza Jarosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Schab-Balcerek