

Dr hab. inż. Dorota Neugebauer, prof. PŚ
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice
e-mail: dorota.neugebauer@polsl.edu.pl

Gliwice, 19.02.2015

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marzeny Gruceli

pt.: *Nowe związki zawierające pierścienie imidowe lub/i wiązania iminowe:
synteza i badania wybranych właściwości fizycznych*

Związki organiczne, w tym wielkocząsteczkowe polimery, zawierające odpowiednie ugrupowania elektrono-akceptorowe i/lub -donorowe mogą wykazywać przewodność elektryczną typową dla metali, która w połączeniu z takimi cechami, jak przezroczystość, duża elastyczność i stabilność termiczna wzbudzają zainteresowanie w różnych dziedzinach elektroniki i optoelektroniki. Ze względu na swoje właściwości przewodzące są doskonałą alternatywą dla tradycyjnych niskocząsteczkowych związków nieorganicznych. Co więcej ich budowa chemiczna i wynikające z tego właściwości materiałów mogą być zaprojektowane poprzez odpowiednią modyfikację chemiczną i/lub fizyczną w zależności od zapotrzebowania, dzięki temu zyskały miano syntetycznych metali. Nieograniczone możliwości projektowania materiału organicznego są przydatne m. in. do konstruowania urządzeń (opto)elektronicznych, znajdując zastosowanie w ogniwach słonecznych, diodach elektroluminescencyjnych (fotodiodach), tranzystorach, bateriach elastycznych, czujnikach, wyświetlaczach, laserach, itp., jak również w urządzeniach medycznych. Pomimo, iż badania nad zastosowaniem związków organicznych w urządzenia optoelektronicznych są prowadzone intensywnie od lat 80-tych, jednak galopujący postęp technologiczny narzuca konieczność nieustannego doskonalenia materiałów, przez co tematyka jest ciągle atrakcyjna.

Zagadnienia podjęte w rozprawie doktorskiej przez mgr inż. Marzenę Grucelę w pełni wpisują się we współczesne trendy badań organicznych związków przewodzących. Doktorantka nie tylko zsyntezowała i scharakteryzowała związki niskocząsteczkowe i polimerowe o właściwościach półprzewodzących, co stanowiło główny cel pracy, ale także podjęła próby wykorzystania niektórych z nich jako składnika warstwy aktywnej w objętościowych ogniwach fotowoltaicznych i organicznych diodach elektroluminescencyj-

nych, badając podstawowe parametry urządzeń, aby wstępnie oszacować ich efektywność działania.

Rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Polimerów na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak, profesor Uniwersytetu Śląskiego. Rozprawa liczy 211 stron i ma standardowy układ, składa się z następujących części: *Wykazu skrótów* (3 strony), *Wprowadzenia* (2 strony), *Celu pracy* (2 strony), *Części literaturowej* (53 strony), *Części badawczej* (88 stron), *Części eksperymentalnej* (20 stron), *Podsumowania i wniosków* (8 stron), oraz *Bibliografii* (20 stron, 241 pozycji). Na końcu znajduje się spis schematów, rysunków i tabel oraz *Dorobek naukowy* Doktorantki. Niestety nie dokonano podziału na artykuły obejmujące tematykę rozprawy i pozostałe publikacje.

W *Części literaturowej* Autorka podała niezbędne informacje związane z tematyką badań. Obejmują one opis półprzewodników organicznych, dla których omówiono podstawową strukturę pasmową wraz z metodami wyznaczania poziomów energetycznych HOMO-LUMO. Ich położenie jest ściśle zależne od struktury chemicznej związku, do której można wprowadzać odpowiednie ugrupowania generując właściwości elektrono-donorowe lub -akceptorowe. W kolejnym rozdziale urządzenia optoelektroniczne podzielono na urządzenia fotoelektryczne i fotowoltaiczne, po czym szczególną uwagę zwrócono na organiczne ogniwa fotowoltaiczne i organiczne diody elektroluminescencyjne przedstawiając podstawowe parametry odpowiadające za ich wydajność. W dalszej części dokonano przeglądu literatury w zakresie związków zawierających pierścienie imidowe lub/i wiązania iminowe, które są wykorzystywane w (opto)elektronice. Część literaturową opracowano na podstawie 207 artykułów, których znaczna większość została opublikowana po roku 2000.

W *Części badawczej* Autorka przedstawiła wyniki pracy doświadczalnej zaczynając od syntezy i podstawowej charakterystyki strukturalnej. Procesy (poli)kondensacji wykorzystano jako narzędzie do otrzymania 3 serii związków, tj. poliimidów i kopoliimidów, azometin i ich polimerów, oraz azometinodiimidów i ich polimerów. Analizę jakościową oparto na technikach spektroskopowych (FTIR, ^1H NMR), chromatograficznej (GPC), wiskozymetrycznej (lepkość zredukowana) i analizie elementarnej. Następnie przeprowadzono charakterystykę termiczną przy użyciu metody termogravimetrycznej (TGA), badając stabilność termiczną poprzez wyznaczenie temperatur początku rozkładu termicznego przy 5 i 10% ubytku masy ($T_{5\%}$ i $T_{10\%}$) oraz określono pozostałość po ogrzaniu do temperatury 800°C. Z kolei temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu określono z różnicowej termogravimetrii (DTG), a temperaturę zeszklenia i topnienia za pomocą

różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Ze względu na możliwość nagrzewania się urządzeń optoelektronicznych, dodatkowo oszacowano palność polimerów obliczając indeks tlenowy (LOI). Kolejny etap badań obejmował charakterystykę właściwości optycznych, w ramach której wykonano widma absorpcyjne i emisyjne (pomiar fotoluminescencyjne) w zakresie UV-vis w dwóch rozpuszczalnikach różniących się polarnością (chloroform i NMP). W badaniach właściwości emisyjnych określono wpływ zmiany długości fali wzbudzającej, stężenia roztworu i polarności rozpuszczalnika. W przypadku poliimidów zawierających akrydynę i oksadiazol właściwości emisyjne dodatkowo modyfikowano poprzez protonowanie stosując domieszkowanie kwasem solnym. Z kolei badania fotoluminescencji dodatkowo wykonano w ciele stałym oraz dla blend z PMMA. Porównanie widm absorpcyjnych i emisyjnych danego związku umożliwiło obliczenie przesunięcia Stokesa, które przyjęto jako parametr wstępnie weryfikujący wydajność emisji. W ostatniej serii pomiarów użyto metody elektrochemiczne, w których badano zależność natężenia prądu elektrycznego od przyłożonego napięcia/potencjału elektrody. Rejestrowany przepływ prądu jest efektem wpływu zmiany potencjału na reakcje cząsteczki, która pobiera lub pozbywa się elektronu ulegając procesom utleniania lub redukcji. Za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) wyznaczono potencjał początku procesu utleniania i procesu redukcji ($E_{\text{ox(onset)}}$, $E_{\text{red(onset)}}$), które posłużyły do obliczenia energii poziomów odpowiednio HOMO i LUMO. Różnica tych energii ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) daje wartość przerwy energetycznej (E_g), która jest jednym z czynników decydujących o właściwościach półprzewodzących związku. W przypadku, gdy nie zarejestrowano procesu redukcji energię LUMO obliczono na podstawie optycznej przerwy energetycznej. Dodatkowo do analizy poliazometinodiimidów PAzNDI-2a i 3a zastosowano technikę impulsową różnicową (DPV), uznaną za jedną z najczulszych technik woltamperometrycznych, dzięki której zaobserwowano większą ilość procesów niż to było możliwe przy udziale standardowej CV.

Postawieniem kropki nad i w prowadzonych badaniach było wykorzystanie otrzymanych związków w warstwie aktywnej urządzenia optoelektronicznego. W tym celu 4 poliazometyny zawierające jednostki tiofenu (wysokie położenie poziomu HOMO) użyto jako donory elektronów w połączeniu z akceptorem fulerenowym (PCBM) w objętościowych ogniwach fotowoltaicznych. Sprawność ogniw z udziałem poliazometin nie przekraczała 0,22%, podobnie jak w przypadku 4 wybranych azometinonaftalenodiimidów (niskie położenie poziomu LUMO, a zarazem wysoka energia HOMO), które z kolei użyto jako akceptory w połączeniu z pochodnymi politiofenu w roli donora lub wykorzystując właściwości ambipolarne AzNDI-3b w ogniwie jednowarstwowym. Wyjątek stanowiła

warstwa z AzNDI-4b, zwiększająca dwukrotnie wydajność ogniwa. Zdecydowanie lepsze wyniki uzyskano dla azometinonaftalenodiimidów, użytych jako dodatkowy akceptor w mieszaninie ze standardowym układem PCBM/P3HT. W szczególności dodatek AzNDI-3b prowadził do uzyskania wydajności ogniwa (~5,5%) powyżej wartości, jaką zanotowano dla ogniwa z warstwą aktywną bez dodatkowego akceptora (~3,9%), przy zbliżonych wartościach napięcia obwodu otwartego (V_{OC}) i współczynnika wypełnienia (FF), wskazując na zadowalający poziom konwersji energii świetlnej na elektryczną. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa zarejestrowano przy naświetlaniu 17 i 82 mW/cm². Ponadto 2 inne azometinonaftalenodiimidy wykorzystano jako ambipolarne matryce dla niebieskiego emitera w cienkowarstwowych diodach elektroluminescencyjnych, które emitowały niebieskie światło o maksymalnej luminacji 150-220 cd/m² przy napięciu 10 V. Przedstawione badania wstępne pokazują, że otrzymane przez Doktorantkę związki mają duże zdolności opto(elektroniczne). Dlatego szkoda byłoby zakończyć je na tym etapie, tym bardziej, że w dalszych badaniach można np. przetestować pracę ogniwa przy typowym naświetleniu 100 mW/m², a w przypadku diod użyć inne emitery, np. biały. Prace nad poprawą efektywności testowanych urządzeń uzasadnia stan obecnie dostępnych ogniwa słonecznych, które osiągają sprawność >25%, a luminacja diod może wynosić >1000 cd/m².

Uważam, że omówione powyżej części pracy doktorskiej są przedstawione logicznie, udokumentowane schematami i wykresami. Przedstawiona praca eksperymentalna świadczy o dużych umiejętnościach Doktorantki w zakresie preparatyki organicznej oraz posługiwaniu się różnorodnymi metodami analitycznymi, by mogła samodzielnie wykonać większość analiz. Zgromadzony materiał doświadczalny umożliwił określenie korelacji pomiędzy budową a właściwościami otrzymanych związków, na podstawie których Doktorantka wytypowała kilka związków półprzewodnikowych do wstępnych badań o charakterze aplikacyjnym biorąc w nich czynny udział.

Wyniki badań były systematycznie publikowane i prezentowane, o czym świadczy bogaty dorobek naukowy mgr inż. Marzeny Gruceli dołączony do rozprawy, który obejmuje łącznie 22 publikacje oraz 20 wystąpień konferencyjnych (w tym 3 komunikaty), na konferencjach krajowych (13) i międzynarodowych (7). Przy czym z tematyką rozprawy doktorskiej bezpośrednio związanych jest 10 publikacji, które opublikowano w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, takich jak *Synthetic Metals* (2011:1 IF = 1,829; 2012:1 IF = 2,109; 2014:1 IF = 2,222), *Optical Materials* (2012: 1, IF = 1,918; 2014:1 IF=2,075), *Materials Chemistry and Physics* (2012; IF = 2,072), *Journal of Physical Chemistry C* (2014; IF = 4,835) oraz w czasopiśmie branżowym *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* (2014) i materiałach

konferencyjnych *Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy* (2011; 2013). Artykuły te są potwierdzeniem, że podjęte w ramach pracy doktorskiej badania stanowią istotny wkład w rozwój materiałów półprzewodzących, w tym polimerowych, o zastosowaniach optoelektronicznych. Doktorantka brała także udział w innych badaniach prowadzonych w zespole, czego efektem są pozostałe publikacje w *Synthetic Metals* (2011:1; 2012:1; 2013:1; 2014:1 IF = 2,222), *Optical Materials* (2011:1; 2012:1; 2013:1; 2014:1 IF=2,075), *Spectrochimica Acta. A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2012; 2013; IF = 2,129), *Journal of Molecular Structure* (2014; IF = 1,599), *Journal of Physical Chemistry A* (2013; IF = 2,775). Należy także zwrócić uwagę na fakt, że podczas realizacji pracy Doktorantka była stypendystką projektu DoktoRIS i UPGOW współfinansowanych ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki oraz uzyskała stypendium MNiSW za wybitne osiągnięcia (2013/2014). Ponadto, w ramach programu „Mobilność Plus” (II Edycja, MNiSW) odbyła półroczny staż badawczy w Instytucie Organicznych Ogniw Słonecznych (LIOS, Linz) w Austrii.

Wyniki otrzymane przez Doktorantkę oceniam wysoko, a sposób ich przedstawienia i interpretacja nie budzą większych zastrzeżeń, chociaż niektóre zagadnienia wymagają wyjaśnienia lub uzupełnienia, a moje uwagi są następujące:

1) Związki poliimidów PI-3b i PI-4b przedstawione w części badawczej zostały otrzymane wcześniej w zespole Prof. Schab-Balcerzak i opisane w publikacji, którą Doktorantka cytuje [poz. 139] oraz informuje o tym fakcie w części eksperymentalnej. Zatem związki te nie kwalifikują się do miana nowych jak podaje tytuł pracy. Po za tym w podpisie rys. 95 i 96 prezentujących otrzymane wyniki jest odwołanie do literatury [poz. 45 i 239, badania innych grup], co sugeruje, że wyniki te nie zostały otrzymane przez Doktorantkę.

2) Odnośnie syntezy poliimidów stwierdzono: „Rozrzut ciężarów cząsteczkowych był tak duży, że niemożliwe było określenie M_w i M_n , które mieściły się w zakresie odpowiednio: $M_w=27800$ g/mol (46%) – 3700 g/mol (2,7%)...” (Str.68). Zapis ten jest nietypowy i niezrozumiały, dlatego proszę o wyjaśnienie, co oznacza wartość w nawiasie i czym jest pozostała część? Szkoda, że nie zostały zamieszczone chromatogramy GPC, które z pewnością dostarczyłyby więcej informacji o charakterze polimeru i uczyniłyby powyższy zapis bardziej czytelnym. Można jedynie domyślać się, że szeroki rozrzut ciężarów ma charakter multimodalny?

3) Każdej strukturze związku jest przyporządkowany symbol, który ma ułatwić identyfikację i opis poszczególnych związków w rozprawie. Jednak w części literaturowej przedstawiono dwie różne struktury azometin oznaczone symbolem Az-5 (rys. 28 i 30), co

wprowadza pewien chaos w komentarzu na ich temat (tabele 4 i 6; str. 51 i 54). Podobna sytuacja zaistniała w przypadku poliazometiny PAz-1, która w części literaturowej (str. 49) różni się strukturą od tej w części badawczej (str. 74).

4) Poliazometiny PAz-1c i PAz-1'a nie otrzymano z diaminy 1,5-naftalenowej, jak podano na str. 95. Amina ta została użyta do syntezy poliazometin PAz-1b i PAz-1'b. W związku z tym dla jakich poliazometin podane są wartości T_g ?

5) W omawianiu wartości masy cząsteczkowej wyznaczonej za pomocą spektrometrii mas (HRMS) na str. 73 błędnie stwierdzono, że sygnały $[M+Na^+]$ są kationami.

6) Jakie stężenie stosowano dla pozostałych próbek nieoznaczonych gwiazdką w tabeli 16 (str. 100) i tabeli 22 (str. 113)?

7) Komentarz odnośnie przesunięć Stokesa dla (poli)azometinodiimidów na str. 133 jest niewystarczająco precyzyjny, *i*) co należy rozumieć pod pojęciem związku małowcząsteczkowe w kontekście opisu tab. 28? Wydawałoby się, że powinno ono dotyczyć azometinodiimidu AzNDI-5, jednak opis wskazuje na jeszcze inne związki, jakie? *ii*) polarność rozpuszczalnika miała znaczny wpływ na przesunięcia Stokesa nie tylko w przypadku PAzNDI-6 jak stwierdzono w komentarzu. *iii*) co wpływa na zróżnicowane wartości przesunięć Stokesa dla próbki PAzNDI-5b (wiersze 5 i 6 w tab. 28)?

8) Uwzględniając aspekt ekonomiczny potencjalnych aplikacji optoelektronicznych, wartą uwagi jest wydajność otrzymanych związków.


9) Niestety, Autorka nie uniknęła drobnych błędów podczas pisania pracy, m.in.:

-błędna numeracja rysunków, str. 34: P-19 (rys. 16), a powinno być rys. 15; str.117: rys. 73a, a powinno być rys. 75a; str. 104: odniesienie do rys. 62, a powinno być rys. 63; str. 122: na rys. 89, a powinno być na rys. 79; str. 151: na rys. 100, a powinno być na rys. 98.

-nieścisłości w informacjach, str. 35-36: „...P-20-22 charakteryzowały się wysoką stabilnością ($T_{5\%} > 460^\circ\text{C}$)...”, po czym podano, że $T_{5\%}$ dla P-22 występuje w zakresie 331-428°C; str. 95: dla próbek PAz-3b i PAz-3c, dla których nie zaobserwowano temperatury zeszklenia, podano wartości błędnie przypisując je jako T_g , zamiast temperatura topnienia; str. 97: rys. 59 przedstawia także dane dla polimerów AzNDI; część eksperymentalna: w analizie NMR użyto deuterowany chloroform zamiast zwykłego.

Wymienione powyżej uwagi krytyczne nie obniżają wysokiej wartości naukowej rozprawy doktorskiej. Mają one jednak na celu zwrócenie uwagi Doktorantki, aby w przyszłości omawiając swoje osiągnięcia naukowe wyrażała się z większą precyzją nie dając powodu do przypuszczeń.

Podsumowując, wytyczony cel pracy doktorskiej został osiągnięty, wyniki są racjonalnie zinterpretowane, a dodatkowo Autorka wykazała się wiedzą teoretyczną i praktyczną w zakresie konstruowania urządzeń optoelektrycznych wskazując potencjalne aplikacje dla otrzymanych związków. Recenzowana praca spełnia kryterium nowości naukowej, co zostało udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” z dnia 18 marca 2011 r i zwracam się do Rady Instytutu Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Marzeny Gruceli do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto uważam, że wartość naukowa rozprawy doktorskiej, na którą istotny wpływ miały umiejętności Doktorantki, zasługuje na wyróżnienie, o co wnioskuję do Rady Instytutu.

A handwritten signature in black ink, reading "Neugebauer D.", is centered on the page. The signature is written in a cursive style. Below the signature, there is a faint, rectangular stamp or watermark, but its text is illegible.