

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej pani mgr Gabrieli Grześ  
pt. „Synteza i charakterystyka fizykochemiczna skoniugowanych nanoszczotek  
polimerowych na bazie poli(3,4-propylenodioksytiofenu)”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Jagiellońskiego. Promotorem tej pracy jest pan prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny a promotorem pomocniczym pan dr Karol Wolski. Tematyka badawcza pracy dotyczy syntezy chemicznej i charakterystyki uporządkowanych struktur półprzewodnikowych polimeru skoniugowanego na bazie poli(3,4-propylenodioksytiofenu).

Praca doktorska mgr Gabrieli Grześ liczy łącznie 156 strony tekstu, 87 rysunków, 11 tabeli oraz 195 odnośników literaturowych. Układ pracy jest typowy dla prac eksperymentalnych w naukach ścisłych. Jest ona podzielona na pięć rozdziałów, obejmujących zasadniczo dwie główne części: o charakterze literaturowym i doświadczalnym. Praca doktorska obejmuje 5 głównych części: Wprowadzenie i cele, Część literaturowa, Część doświadczalna, Wyniki badań i dyskusja oraz Podsumowanie.

Od momentu odkrycia polimerów skoniugowanych, naukowcy znajdują coraz to nowsze zastosowanie w zależności od ich poziomu przewodnictwa czy właściwości półprzewodnikowych. Dzisiaj pod względem przemysłowych polimery przewodzące mają już szerokie zastosowanie, od elastycznych elektrod, czy okien elektrochromowych Boeinga Dreamlinera po urządzenia elektroniczne jak elastyczne ogniwa fotowoltaiczne czy elastyczne ekrany OLED. Niezależnie od zastosowania, kluczowa jest kontrola nad uporządkowaniem polimeru i jego struktury. Inne parametry mają znaczenie w ogniwach fotowoltaicznych a inne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED). W tym zakresie praca Doktorantki ma kluczowe znaczenie dla przyszłego rozwoju polimerów przewodzących. W swojej pracy, Doktorantka, nie tyle stara się wytworzyć uporządkowane struktury szczotek polimerowych ale stara się także zbadać wpływ środowiska, domieszek, rozpuszczalnika, itp. na kluczowej parametry fotofizyczne polimeru skoniugowanego. Tego typu podejście ma duże znaczenie dla rozwoju tematyki polimerów przewodzących i ich zastosowaniu jako warstwa przewodząca czy też półprzewodnikowa.

Na początku pracy, Doktorantka zaznajomiła czytelnika z perspektywą rozwoju polimerów przewodzących oraz celem pracy i zakresem przedstawionych badań. Celem pracy było synteza monomeru oraz polimeru przewodzącego na bazie 3,4-propylenodioksytiofenu oraz wykonanie warstw uporządkowanych w postaci szczotek polimerowych na warstwie stałej. Wytworzenie szczotek polimerowych różnymi technikami i określenie wpływu morfologii na właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne. Jednym z drobnych błędów, który bardzo szybko można zauważyć, jest literówka z nazwisku jednego z Noblistów, profesora Hideki Shirakawa – Shirakiwa (błąd ten powtarza się w dalszej części pracy). W części literaturowej Doktorantka przedstawia koncepcje szczotek polimerowych, ich podział, strukturę oraz znaczenie podłoża. W kolejnej części, Doktorantka przechodzi do opisu syntezy szczotek polimerowych, metody szczepienia i mechanizmu syntezy samego łańcucha polimerowego. W każdym przypadku, Doktorantka opisuje wady i zalety poszczególnych procesów co ma duże znaczenie dla czytelnika. W kolejnej części, Autorka opisuje polimery przewodzące, skupiając się na polimerach skoniugowanych. W tej części, na wstępie brakuje mi rozróżnienia pomiędzy polimerami przewodzącymi a polimerami skoniugowanymi. Doktorantka stosuje te nazwy zamiennie, natomiast polimery przewodzące to o wiele szersza grupa materiałów, niekoniecznie skoniugowanych. W opisie polimerów skoniugowanych, Doktorantka w przejrzysty sposób określa charakter przewodnictwa oraz nośniki ładunku, to czego mi zabrakło w pracy to opis mechanizmu „hoppingu”, to jest ten proces, który ma kluczowe znaczenie w przewodnictwie struktur nanoszczotek, gdzie ładunek przeskakuje pomiędzy łańcuchami. W dalszej części opisu polimerów przewodzących Autorka pokazuje najważniejsze przykłady polimerów sprzężonych i ich

przewodnictwo ale także wpływ uporządkowania danych polimerów na ich możliwe zastosowanie (lub nie). Doktorantka nie uchroniła się kolejnej literówki w nazwie firmy, która opatentowała syntezę mieszaniny PEDOT:PSS, czyli Bayer AG a nie Bayern AG. W dwóch końcowych podrozdziałach Autorka skupiła się na kluczowych dla pracy opisach, czyli metodach syntezy nanoszczotek bazujących na polimerach skoniugowanych oraz ich charakterystyce.

Część doświadczalna pracy została napisana w sposób zrozumiały, opis wykorzystanych materiałów, urządzeń, syntezy monomeru, polimeru oraz proces jego szczepienia. Jest napisany dobrze, natomiast można zauważyć kilka skrótów myślowych. Na stronie 64, w podrozdziale 1.3.4, Doktorantka opisuje proces przygotowania podłoża, z dodatkowym „czyszczeniem ręczną *Plasma Cleaner*”, po pierwsze, można by się pokusić o polskie tłumaczenie, po drugie ciężko jest nazwać tak duże urządzenie jak „*Plasma Cleaner*” ręcznym. Chciałbym się dowiedzieć do Autorka miała na myśli w tym podpunkcie. W kolejnym podpunkcie 1.3.5, Autorka znowu używa „aparatu *UV Ozone Cleaner*”, gdzie znowu lepiej by było użyć polskiego odpowiednika, natomiast Doktorantka opisuje wykorzystanie tego urządzenia do utlenienia podłoża, nie mogę się z tym zgodzić, oczywiście pozostałości organiczne tak, ale podłoże nie powinno się utlenić.

W najważniejszej części pracy tj. Wyniki badań i dyskusja, doktorantka skupia się na z jednej strony na kluczowym aspekcie wzrostu i kontroli szczotek polimerowych ale także na charakterystyce elektrochemicznej i fotofizycznej powstałych warstw. Jestem pozytywnie zaskoczony, że Doktorantka przedstawia negatywne wyniki i nie obawia się przedstawiać, wyników przedstawiających problemy występujące czy to w badaniach czy



Politechnika  
Śląska



UCZELNIA  
BADAWCZA  
INICJATYWA DOŚWIADCZALNA

to w wytwarzaniu warstw. Łatwo jest opisać sukcesy, natomiast zawsze wartością dodaną jest próba opisania i rozwiązania problemu. W tym aspekcie problem z określeniem kinetyki wzrostu szczotek polimerowych na różnych podłożach i różnymi technikami, uważam za najważniejszą z części tej pracy. Co więcej uważam, że Doktorantka mogłaby skupić większą część swojej pracy na opisie kluczowych parametrów danego procesu polimeryzacji czy wpływu danego substratu. Brakuje mi w tej części pracy lepszego określenia substratów (powierzchni), Doktorantka skupia się na powierzchniach płaskich: krzemie, szkle, ITO i czipie. Wiem, że te podłoża zostały określone w części Doświadczalnej (Odczynniki i Materiały), natomiast uważam, że po pierwsze Doktorantka powinna opisać dlaczego użyła akurat tych powierzchni, jakie mają one znaczenie, oraz lepiej opisała same powierzchnie. Uważam, że rozróżnienie powierzchni jako szkło, ITO i czip są bardzo mylące. Samo szkło ma duże znaczenie i rodzaj szkła powinien być zdefiniowany, ITO i czip także są na szkle, warstwa ITO ma też swoją morfologię, która jest kluczowa dla modyfikacji. Firma Ossila nie tworzy tych warstw a kupuje gotowe produkty (w przypadku ITO) w Chinach. Warstwy te powinny być scharakteryzowane przed użyciem, bo nawet grubość nie jest jednorodna. Co do nazwy czipy, jest bardzo myląca, są to po prostu płytki szklane z określonym wzorem ITO i w tej formie lepiej by opis badawczy brzmiał. Doktorantka używał podłoży ITO do OFET o stałej odległości pomiędzy elektrodami (S161) natomiast na rysunku 77 mamy podłoże o zmiennej odległości pomiędzy elektrodami ITO. Mam też pewną niepewność odnośnie określenia powierzchni jako krzem, jeżeli dobrze zrozumiałem z pracy, to mamy podłoże kwarcowe, pokryte określoną grubością tlenku krzemu. Powierzchnia krzemu czy tlenku krzemu ma zupełnie różną charakterystykę i zazwyczaj jeszcze jest domieszkowana

więc powinno być więcej informacji w części doświadczalnej. Po przeczytaniu pracy Pani Gabrieli Grześ, nie mam znaczących uwag do części merytorycznej i wniosków z wykonanych badań, mam natomiast uwagi do formy przedstawienia wyników. Doktorantka myli na wykresach, intensywność emisji z ilością zliczeń, widma z intensywnością, intensywność z absorpcją. Na przykład, rysunek 49, przedstawia dekonwolucje widma absorpcji ale na wykresie na osi y jest intensywność. Na rysunku 51 na osi y mamy „Fotoluminescencja znormalizowana”, nie ma czegoś takiego, potocznie można powiedzieć, że widmo fotoluminescencji zostało znormalizowane, natomiast oś y powinna być opisana „Znormalizowana intensywność emisji”. Podobnie w przypadku określenia „Fotoluminescencja (a.u.)” na rysunku 60, powinno być „Intensywność fotoluminescencji (a.u.)”. W przypadku większości widm emisyjnych na osi y powinien być opis „Intensywność emisji” a nie sama „Intensywność”. Na rysunku 54 przedstawiającym zanik emisji, w przypadku osi y opis „Intensywność znormalizowana” jest błędny, wartości na osi y określają zliczenia fotonów na sekundę (cps) dla danego czasu więc oś y to „Znormalizowana ilość zliczeń” (na sekundę). Błędy te powtarzają się w całym opisie wyników badań. W przypadku wyników dla czasów życia emisji, np. Tabela 8 albo Rysunek 54, powinno być określone jaki jest stopień dopasowania krzywej. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki są bardzo interesujące i stanowią ważny wkład w rozwój uporządkowanych polimerowych warstw półprzewodnikowych i w tym kontekście uzyskane wyniki oraz ich analizę i wynikające stad wnioski należy ocenić wysoko. Świadczą one o tym, że Doktorantka posiada dużą wiedzę i umiejętności praktyczne do stawiania i definiowania zadań badawczych oraz ich sprawnego realizowania.



Politechnika  
Śląska



UCZELNIA  
BADAWCZA  
INICJATYWA DOBROBY

Czytając pracę pani mgr Gabrieli Grześ można znaleźć pewne niedociągnięcia językowe i błędy w formatowaniu, które nie są błędami merytorycznymi i nie wpływają na uzyskane wyniki oraz ich analizę. Doktorantka w wielu miejscach używa sformułowań nie do końca poprawnych ale nie wpływających na zrozumienie tekstu. Powoduje to, że o ile tekst czasami trudniej się czyta, natomiast można być pewnym, że praca została w całości napisana przez Doktorantkę i wnioski są jej własnym opisem bazujących na obserwowanych wynikach eksperymentalnych.


W podsumowaniu przedstawionej recenzji stwierdzam, że dysertacja stanowi bardzo istotny wkład w badania nad wytwarzaniem uporządkowanych struktur organicznych półprzewodnikowych. Uzyskane wyniki stanowią poszerzenie wiedzy na temat optymalizacji wytwarzania polimerowych warstw organicznych, które później można wykorzystać w strukturze wielowarstwowej urządzeń elektroniki organicznej. W trakcie realizacji zaplanowanych badań Doktorantka osiągnęła stawiane sobie cele. Zakres prac opisanych w dysertacji doktorskiej jest odpowiedni i obejmuje przygotowanie materiałów, określenie parametrów syntezy uporządkowanych struktur oraz charakterystykę wytworzonych przez doktorantkę warstw. Świadczy to ilości pracy włożonej w realizację założonego celu. Pani mgr Gabriela Grześ wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy eksperymentalnej, doboru odpowiednich technik badawczych, umiejętnością przedyskutowania otrzymanych wyników na tle literatury przedmiotu i wyciągania wniosków na podstawie otrzymanych wyników.

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska pt. „Synteza i charakterystyka fizykochemiczna skoniugowanych nanoszczotek polimerowych na bazie poli(3,4-



propylenodioksytiofenu” spełnia ustawowe wymagania określone w art.13 ust. 1 Ustawy z dn. 14 marca z 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65, poz.595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr Gabrieli Grześ do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku,

  
.....

*Prof. dr hab. inż. Przemysław Data*