



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



8 sierpnia 2022 roku

Dr hab. Krzysztof Miecznikowski, prof. ucz.  
Uniwersytet Warszawski  
Wydział Chemii  
ul. Pasteura 1  
02-093 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Głosz  
pt. „Kopolimery koniugowane – synteza chemiczna i elektrochemiczna wybranych klas  
kopolimerów oraz rozpoznanie ich właściwości spektroelektrochemicznych”**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Głosz (Gębka) pod ww. tytułem, zrealizowana została pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego oraz promotora pomocniczego Panią dr hab. inż. Agnieszkę Stolarczyk prof. PŚ w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej.

W ostatnich kilku dekadach obserwuje się szybki rozwój badań związanych z wykorzystaniem materiałów organicznych o potencjalnym znaczeniu dla szeroko pojętej elektroniki organicznej tzn. organicznych ogniwach słonecznych, organicznych diodach elektroluminescencyjnych, sensorach czy w medycynie np. jako fotouczulacze w terapii fotodynamicznej nowotworów. Zastosowanie materiałów organicznych pozwala na wytworzenie urządzeń o właściwościach nieosiągalnych dla ich odpowiedników opartych o przewodniki nieorganiczne. Jedną z zalet zastosowania materiałów organicznych w optoelektronice jest możliwość wytworzenia warstw o dużej powierzchni różnymi metodami, co jest istotne z punktu widzenia kosztów produkcji. Niewątpliwie istotnym czynnikiem decydującym o intensywnym rozwoju optoelektroniki jest poszukiwanie nowych półprzewodników organicznych, jak również metod ich syntezy oraz formowania warstw pozwalających na tanią i prostą produkcję przemysłową. Przedmiotem badań Autorki recenzowanej rozprawy było opracowanie ścieżki syntezy wybranych klas kopolimerów skoniugowanych i hybrydowych oraz ocena jej użyteczności do otrzymania dobrze zdefiniowanych związków o złożonych strukturach chemicznych i topologii łańcucha. Ponadto, przeprowadzenie charakterystyki elektrochemicznej i spektroskopowej otrzymanych

związków w kontekście ich potencjalnego wykorzystania jako materiałów aktywnych w fotowoltaice i optoelektronice organicznej. Na tej podstawie mogę stwierdzić, że postawiony przez Panią mgr inż. Karolinę Głosz cel badawczy był dużym wyzwaniem i wymagał interdyscyplinarnej wiedzy zarówno z chemii, elektrochemii czy inżynierii materiałowej.

W 2017 roku Pani mgr inż. Karolina Głosz uzyskała tytuł magistra inżyniera na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. W tym samym roku podjęła studia doktoranckie na tym samym Wydziale. W trakcie studiów III stopnia odbyła dwa staże naukowe: na University of Technology Eindhoven (Holandia) oraz Osaka University (Japonia), podczas których realizowała zagadnienia związane z tematyką pracy doktorskiej. Dorobek naukowy Pani mgr inż. Karoliny Głosz obejmuje 9 publikacji w czasopismach z bazy Journal Citation Report (lista filadelfijska), z czego 6 z nich stanowi podstawę przedłożonej rozprawy doktorskiej. Jednocześnie, rozważając dorobek naukowy Pani mgr inż. Głosz pod kątem bibliometrycznym możemy stwierdzić, że sumaryczny IF wynosi 28.633 i jest wysoki (sumaryczna liczba punktów MEiN wynosi 870). Natomiast sumaryczna liczba cytowań wynosi 33, a Indeks Hirsha = 3, co na tym etapie kariery naukowej uważam, że jest dobrym wynikiem. Ponadto, w trakcie prowadzonych badań w ramach przedłożonej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karolina Głosz brała udział w 5 konferencjach naukowych, gdzie była współautorką 4 wystąpień ustnych oraz 1 wystąpienia posterowego.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Głosz jest napisana w formie zbioru 6 oryginalnych publikacji spójnych tematycznie opublikowanych w latach 2018-2022 i poprzedzona komentarzem. Na początku rozprawy Autorka zamieszcza wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy, a następnie w formie opisowej przedstawia swój udział w poszczególnych publikacjach będących podstawą rozprawy. Na tej podstawie można jednoznacznie stwierdzić, że udział Pani mgr inż. Karoliny Głosz w powstawaniu każdej z prac objętych przedłożoną rozprawą doktorską jest znaczący. W dalszej części Autorka zamieszcza wprowadzenie do rozprawy liczące 29 stron (+ 3 strony cytowanej literatury), na które składają się następujące rozdziały: wykaz stosowanych skrótów, wstęp zawierający cele pracy oraz obecny stan wiedzy poruszanej tematyki badawczej, metodologię badawczą (opis syntez wybranych związków organicznych, opis metod elektrochemicznych i spektroskopowych), przedstawienie i omówienie wyników badań, podsumowanie i wnioski oraz literatura. W rozdziale dotyczącym „obecnego stanu wiedzy” Autorka przedstawiła krótki opis trendów otrzymywania skoniugowanych kopolimerów i kopolimerów szczepionych, który obejmuje 6 stron, co może budzić pewien niedosyt dla czytelnika, ale jest on całkowicie zrekompensowany obszernym przeglądem literaturowym zawartym w trzech

publikacjach przeglądowych będących podstawą niniejszej rozprawy (publikacje T1, T2 i T3). Jednak należy zauważyć, że przedstawione prace przeglądowe powstały na początku badan realizowanych w ramach doktoratu (2019 i 2020) i moim zdaniem wskazane by było w ww. rozdziale przedstawić stan wiedzy w tym obszarze obejmujący okres od ostatniej publikacji przeglądowej do dnia złożenia pracy. Kolejnym rozdziałem rozprawy jest metodologia, w której mgr inż. Karolina Głosz przedstawiła krótki opis stosowanych metod syntezy (metatezę Grignarda oraz hydrosililację) w tym przypadku również brakuje mi szczegółowszego omówienia np. mechanizmu Chalka-Harroda. Jednak należy zaznaczyć, że dokładny opis syntez badanych związków oraz wprowadzone modyfikacje zostały opisane przez Autorkę w kolejnym rozdziale – „Przedstawienie i omówienie wyników badań”. W odczuciu recenzenta przedstawienie w komentarzu dwóch rozdziałów: synteza organiczna i metody otrzymywania związków było rozwiązaniem wprowadzającym lekkie zamieszanie w strukturze pracy. Znacznie czytelniej byłoby, gdyby te dwa rozdziały połączyć w jeden, zawierający dokładnie te same informacje. W dalszej części rozdziału Autorka omawia w sposób zwięzły stosowane metody badawcze elektrochemiczne jak i ich połączenie z metodami spektroskopowymi (IR) i spektrofotometrycznymi (UV-Vis -NIR).

W kolejnym rozdziale rozprawy doktorskiej „Przedstawienie i omówienie wyników badań” Autorka prezentuje wyniki przeprowadzonych badań dotyczących nowych kopolimerów otrzymanych zarówno na drodze chemicznej jak i elektrochemicznej zbudowanych z 3-heksylotiofenu oraz wybranymi komonomerami tj. karbazol, indol czy fluoren. W przypadku syntez chemicznych mgr inż. Karolina Głosz stosowała szczepienie poli(3-heksylotiofenu) z grupami winylowymi jak również regioregularnym poli(3-heksylotiofenem) na poli(metylowodoro)siloksanu metodą hydrosililacji. W przypadku kopolimerów otrzymanych na drodze chemicznej struktura została potwierdzona przez Autorkę badaniami przy wykorzystaniu magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni (praca E1 i E3). W przypadku kopolimerów otrzymanych metodami elektrochemicznymi Autorka potwierdziła strukturę spektroskopią w podczerwieni i Ramana (praca E2) oraz wyjaśniła przyczyny braku pomiarów NMR dla tego typu próbek. W dalszej części tego rozdziału Autorka prezentuje najważniejsze wyniki badań elektrochemicznych i spektroelectrochemicznych zaproponowanych kopolimerów.

W końcowej części komentarza znajduje się rozdział: „Podsumowanie i Wnioski”, gdzie Pani mgr inż. Karolina Głosz przedstawia w zwięzły sposób osiągnięcia prowadzonych przez siebie badań nad kopolimerami oraz na ich podstawie wyciąga odpowiednie wnioski – czasem są one krytyczne wobec doniesień literaturowych.

Podjęta przez Autorkę rozprawy tematyka mieści się we współczesnych trendach badawczych związanych z poszukiwaniem nowych materiałów organicznych o charakterze półprzewodnikowym oraz potencjalnym ich znaczeniu w urządzeniach elektronicznych. Wpisuje się bardzo dobrze w dynamicznie rozwijającą się w ostatnich 20 latach nowo powstałą dziedzinę badawczą określaną jako „elektronika molekularna”. Zakres pracy obejmuje zarówno określenie wpływu metody syntezy (chemiczna, elektrochemiczna) na możliwość otrzymania kopolimerów skoniugowanych oraz określenie właściwości elektrochemicznych, spektroskopowych, spektroelektrochemicznych, jak również ich wykorzystania do konstrukcji ogniw fotowoltaicznych.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem Autorki jest wykazanie zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych jako materiału aktywnego opartego o kopolimery szczepione, gdzie łańcuchem głównym był poli(metylowodoro)siloksan łańcuchami bocznymi poli(3-heksylotiofen) oraz metakrylan eteru metylowego poli(glikolu etylenowego). Ponadto, Pani mgr inż. Karolina Głosz wykazała, że im dłuższe łańcuchy poli(glikolu etylenowego) – PEG tym obserwowana jest większa sprawność konwersji energii (PCE) i osiąga maksymalną wartość dla układu SilPEG 1.3 – 2,11%. Równolegle, Autorka wykazała, że do szczepienia siloksanów można wykorzystać niskocząsteczkowe frakcje P3HT. Ponadto, przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że obecność nieznaczej populacji nośników ładunku w „niedomieszkowanych” warstwach polimerowych może powodować wzrost przewodności badanego materiału. W przypadku kopolimerów na bazie polisiloksanów szczepionych PDI i PEG w różnych stosunkach molowych Autorka zaobserwowała, że wszystkie polimery zawierające w swojej strukturze nawet nieznaczące ilości PDI mogą pełnić rolę fotouczulacza do generowania tlenu singletowego w trakcie oświetlania próbki promieniowaniem z zakresu zielonego. Wyniki praktycznego zastosowania uzyskanych materiałów (ogniwo fotowoltaiczne) stanowią wartościowe uzupełnienie przeprowadzonych badań podstawowych, dlatego pozytywnie oceniam tą część pracy. Pani mgr inż. Karolina Głosz stosuje odpowiednie i różnorodne metody badawcze do określenia wybranych właściwości istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, czyli do wyznaczenia przerwy energetycznej, zdolności do absorpcji, jak i emisji światła. Uzyskane wyniki są bardzo ważne z punktu widzenia rozwoju inżynierii materiałowej.

Uważam, że rozprawa Pani mgr inż. Karoliny Głosz opracowana jest starannie, a uzyskane wyniki badań zostały opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy oceniam wysoko, chociaż w niektórych miejscach Autorka nie ustrzegła się usterek

językowych, literowych czy stylistycznych. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się również do wyciągniętych przez Panią mgr inż. Karolinę Głosz wniosków.

Podjęte przez Panią mgr inż. Karolinę Głosz badania z pogranicza chemii materiałów polimerowych, elektrochemii i fizykochemii zmierzające do optymalizacji i rozwinięcia metodologii wytwarzania nowych elektroaktywnych materiałów organicznych, a także do lepszego zrozumienia ich działania, są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i ze względu na konieczność poszukiwania nowych udoskonalonych ogniw fotowoltaicznych, organicznych diod elektroluminescencyjnych czy sensorów. Praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Głosz stanowi kontynuację badań prowadzonych w grupie Pana prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego w zakresie projektowania, udoskonalania i lepszego zrozumienia działania elektroaktywnych materiałów organicznych.

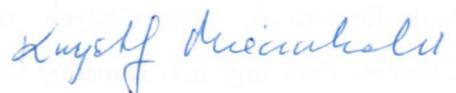
Po zapoznaniu się z niniejszą rozprawą doktorską u recenzenta pojawiło się kilka uwag / pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony:

- (1) W kontekście przedstawionych kopolimerów szczepionych z PEGMA i P3HT zastosowanych do ogniw fotowoltaicznych bardzo ciekawym, a w ogóle nie poruszonym przez Doktorantkę problemem, jest morfologia uzyskanych warstw polimerowych. Czy były prowadzone badania w kierunku określenia morfologii, grubości otrzymanych warstw polimerowych np. SEM, AFM?
- (2) Jaka jest trwałość uzyskanych warstw kopolimerów szczepionych, czy były prowadzone badania w tym zakresie?
- (3) W jaki sposób Autorka wyznaczyła przerwy energetyczne otrzymanych kopolimerów?

Pomimo moich powyższych pytań/uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym podkreślić wysokie znaczenie naukowe przeprowadzonych badań i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo wysoko. Zawiera ona znaczną ilość wyników, w tym wiele wartościowych i oryginalnych, które w znacznym stopniu poszerzają obecny stan wiedzy w obszarze elektroaktywnych materiałów organicznych. Ponadto, recenzowana praca doktorska spełnia kryterium nowości naukowej, co zostało potwierdzone artykułami naukowymi opublikowanymi w prestiżowych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Uważam, że Pani mgr inż. Karolina Głosz w pełni zrealizowała postawione na wstępie cele pracy. Wykazała się zarówno dobrą znajomością wielu technik

badawczych, jak również ich zastosowaniem oraz umiejętnością właściwej interpretacji uzyskanych wyników.

Na tej podstawie mogę stwierdzić, że praca Pani mgr inż. Karoliny Głosz w pełni odpowiada warunkom określonym w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r.* wraz z późniejszymi zmianami. W związku z tym, wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Głosz do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



Krzysztof Miecznikowski