



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



14 października 2024 roku

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

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kingi Kępskiej
pt. „New poly(3-hexylthiophene)-based materials for gas sensors and photovoltaic
applications - design and synthesis”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Kingi Kępskiej pod ww. tytułem, zrealizowana została pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego oraz promotorki pomocniczej dr hab. inż. Agnieszki Stolarczyk prof. PŚ w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej.

Początek XXI wieku przyniósł szybki rozwój badań związanych z wykorzystaniem materiałów organicznych o potencjalnym znaczeniu dla organicznych ogniw słonecznych, sensorów czy w medycynie np. jako fotouczulacze w terapii fotodynamicznej nowotworów. Zastosowanie materiałów organicznych pozwala na wytworzenie urządzeń o właściwościach nieosiągalnych dla urządzeń opartych o przewodniki nieorganiczne. Jedną z zalet wykorzystania materiałów na bazie związków organicznych w układach fotowoltaicznych jest możliwość wytworzenia warstw na dużych powierzchniach różnymi metodami, co jest istotne zarówno z punktu widzenia potencjalnych zastosowań jak również ekonomicznego. Niewątpliwie istotnym czynnikiem decydującym o intensywnym rozwoju organicznych ogniw słonecznych jest poszukiwanie nowych półprzewodników organicznych, metod ich syntezy czy formowania na ich bazie warstw pozwalających na tanią, prostą i szybką produkcję przemysłową. Przedmiotem badań Autorki recenzowanej rozprawy było zaprojektowanie i synteza nowej klasy kopolimerów szczepionych zawierających polimery skoniugowane oraz ocena ich potencjalnego zastosowania w urządzeniach fotowoltaicznych i czujnikach tlenu azotu(IV). Na tej podstawie mogę stwierdzić, że postawiony przez Panią mgr inż. Kingę Kępską cel badawczy był dużym wyzwaniem i wymagał interdyscyplinarnej wiedzy z chemii organicznej, elektrochemii i inżynierii materiałowej.

W 2014 roku Pani mgr inż. Kinga Kępska podjęła studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, gdzie 13 września 2017 roku został wszczęty przewód doktorski. W trakcie studiów III stopnia odbyła kilka staży naukowych: trzy na University of Technology Eindhoven (Holandia) oraz jeden w Atomic Energy Commission (Francja), podczas których realizowała zagadnienia związane z tematyką pracy doktorskiej. Dorobek naukowy Pani mgr inż. Kępskiej obejmuje 8 publikacji w czasopismach z bazy Journal Citation Report (lista filadelfijska), z czego 5 z nich stanowi podstawę przedłożonej rozprawy doktorskiej. Należy również zauważyć, że Pani mgr inż. Kępska w swoim dorobku naukowym jest współautorką dwóch patentów krajowych, których tematyka jest zbieżna z tematyką rozprawy doktorskiej. Analizując dorobek naukowy Pani mgr inż. Kępskiej pod kątem bibliometrycznym możemy stwierdzić, że sumaryczny IF publikacji dotyczących przedłożonej rozprawy wynosi 16.2 i w mojej ocenie jest bardzo dobry, a całkowity IF wszystkich publikacji z dorobku pani mgr inż. Kępskiej wynosi 28.6. Natomiast Doktorantka nie podała sumarycznej liczby cytowań swoich publikacji, ale w swoim życiorysie zamieściła wartość Indeks Hirsha = 5, co na tym etapie kariery naukowej uważam, że jest również bardzo dobrym wynikiem. Ponadto, w trakcie prowadzonych badań w ramach przedłożonej rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Kinga Kępska była kierownikiem projektu badawczego PRELUDIUM 11. Uważam, że domknięciem osiągnięć naukowych pani mgr inż. Kępskiej byłoby podanie ilości wystąpień zarówno ustnych jak i w formie posterowej na konferencjach naukowych, czego zabrakło w tym przypadku.

Rozprawa doktorska pani mgr inż. Kingi Kępskiej została napisana w języku angielskim i zawarta została na 175 strona. Rozprawa ma typowy układ dla prac z zakresu nauk przyrodniczych z czterema kluczowymi elementami: przegląd literaturowy (Literature review), część eksperymentalną (Experimental part), wyniki i dyskusja (Results and discussion) oraz podsumowanie (Summary and conclusions). Ponadto rozprawa zawiera dodatkowy rozdział (Supplement) z tabelami oraz widmami ^1H NMR, ^{13}C NMR, ATR-FTIR czy MALDI-TOF związków otrzymanych w ramach prowadzonych badań, które w rozprawie mają swoją odrębną numerację. W moim odczuciu, takie przedstawienie istotnych wyników swoich badań jest mało czytelne, ponieważ umieszczanie ich na końcu pracy wprowadza trudność płynnego czytania rozprawy i wymaga od czytelnika „wędrówki” ze środka pracy na koniec i z powrotem, co nie sprzyja właściwej analizie tekstu z omawianym rysunkiem – powoduje zamieszanie. Rozprawę kończy spis literatury (Bibliography, 238 pozycje). Pani mgr inż. Kępska na początku swojej rozprawy umieszcza streszczenia w dwóch językach: angielskim i polskim oraz stosowanych skrótów jako odrębne rozdziały co w moim

odczuciu z punktu formalnego wydaje się być drobnym nadużyciem (szczególnie w przypadku stosowanych skrótów). W kolejnym rozdziale Autorka przedstawiła krótki wstęp dotyczący rozwoju i zastosowań materiałów organicznych szczególnie polimerów przewodzących w ostatnich kilku dekadach. Cel swojej pracy badawczej pani mgr inż. Kinga Kępska przedstawia w następnym rozdziale, a który dotyczy projektowania i syntezy nowej klasy kopolimerów szczepionych zawierających sprzężone łańcuchy polimerowe (regioregularny poli(3-heksylofien) – RR P3HT) przyłączony do szkieletu polisiloksanowego, ich charakterystyki molekularnej oraz określenia potencjalnej przydatności do urządzeń fotowoltaicznych i czujników na NO₂.

W kolejnym rozdziale zatytułowanym przegląd literaturowy (Literature review) Doktorantka przedstawiła krótki opis teorii pasmowej ciała stałego, polimerów przewodzących w szczególności politiofenu. Następnie pani mgr inż. Kępska przedstawia przegląd literaturowy protokołów chemicznej syntezy poli(3-alkilotiofenów) – P3AT ukierunkowanych szczególnie na otrzymywanie P3AT o wysokim stopniu regioregularności (głównie z zawartością sprzężeń HT). Doktorantka skoncentrowała się głównie na dwóch grupach: opartych na obróbce środkami utleniającymi oraz na katalitycznym sprzęganiu z kompleksami metali przejściowych. Na koniec tego rozdziału Autorka przedstawia wady i zalety poszczególnych procedur syntezy P3AT i wskazuje, którą metodologię syntezy regioregularnego poli(3-heksylofenu) wybiera do stosowania w swojej pracy doktorskiej i dlaczego ten związek wybrała jako układ modelowy do dalszych badań. Przedstawia również mechanizmy polimeryzacji. Rozdział ten wskazuje wyraźnie na zrozumienie przez Doktorantkę problemu badawczego oraz umiejętności oceny i wyboru odpowiedniej procedury badawczej w celu weryfikacji hipotez badawczych.

W dalszej części przeglądu literaturowego Autorka wprowadza czytelnika w zagadnienia syntezy kopolimerów i w tym rozdziale opisuje układy polysiloksanowe oraz metodę hydrosililacji. Ponadto w omawianym rozdziale Autorka zestawiała w tabelach wybrane układy kopolimerów blokowych zawierających regioregularnego poli(3-heksylofenu), jak również kopolimery szczepione zawierające łańcuchy boczne P3HT oraz ich potencjalne zastosowanie. W podsumowaniu Autorka zauważ, że wprowadzenie segmentu niesprzężonego do cząsteczki polimeru przewodzącego, takiego jak P3HT, może poprawić lub nie pogorszyć właściwości mechanicznych jak i optoelektronicznych w porównaniu do wyjściowego polimeru przewodzącego. Natomiast w przypadku kopolimerów szczepionych wymusza mieszalność użytych fragmentów, poprawiając jednorodność otrzymanych materiałów w odniesieniu do mieszanek polimerowych. W dalszej części rozdziału Autorka

omawia w sposób zwięzły stosowane metody badawcze do charakterystyki kopolimerów i kopolimerów szczepionych na bazie P3HT. Przede wszystkim przedstawia metodologię wyznaczenia istotnego parametru z punktu widzenia charakterystyki materiałów polimerowych jakim jest ciężar cząsteczkowy. W tym celu Autorka opisała klasyczne techniki badawcze, ze szczególnym uwzględnieniem poly(3-alkilotiofenów) oraz polysiloksanów, do potwierdzenia budowy chemicznej zaproponowanych kopolimerów i kopolimerów szczepionych: spektroskopii w podczerwień (FTIR), spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz chromatografii żelowej. Zabrakło mi w tym miejscu informacji o zastosowanej do badań zaproponowanych kopolimerów technice odbiciowej (ATR).

W ostatnim rozdziale części literaturowej pani mgr inż. Kinga Kępska przybliżyła czytelnikowi potencjalne obszary zastosowania zaproponowanych kopolimerów i kopolimerów szczepionych między innymi czujniki gazów (np. tlenków azotu – NO_x) czy organicznych ogniw słonecznych. W przypadku czujników gazowych Autorka przedstawiła w tabeli przykłady czujników gazowych na NO₂ opartych na polimerach przewodzących, kopolimerach i kopolimerach szczepionych opisane w literaturze wraz z podaniem ich limitu detekcji. W tym rozdziale zabrakło mi krytycznej oceny tego typu czujników, jak również wyzwań jakie stoją przed opracowaniem komercyjnych czujników gazowych opartych o układy na bazie szeroko pojętych polimerów przewodzących. Następnie Autorka przedstawiła w skróty sposób podstawy teoretyczne organicznych ogniw słonecznych wraz z najistotniejszymi parametrami charakteryzującymi tego typu urządzenia oraz opisała doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania kopolimerów i kopolimerów szczepionych również na polisioksanach w organicznych ogniwach słonecznych. Podobnie jak w poprzednim rozdziale zabrakło mi krytycznego podsumowania oraz kierunku dalszego rozwoju organicznych ogniw słonecznych na bazie kopolimerów szczepionych. Po zapoznaniu się z częścią literaturową uzasadnione jest stwierdzenie, że mgr inż. Kinga Kępska jest na bieżąco z literaturą przedmiotu swoich badań i że zrealizowane w ramach rozprawy doktorskiej badania, odpowiadają najnowszym trendom w obszarze kopolimerów.

Kolejnym rozdziałem rozprawy doktorskiej jest część eksperymentalna, gdzie Autorka prezentuje wyniki przeprowadzonych badań dotyczących kopolimerów otrzymanych na drodze syntezy chemicznej zarówno regioregularnych i nieregularnych poli(3-heksylotiofenów) jak i wybranych polysiloksanów szczepionych regioregularnym poli(3-heksylotiofenem) metodą hydrosililacji (np. z łańcuchami głównymi poli(metylowodoro)siloksan czy poli(dimetylo)siloksanem-ko-metylowodorosiloksan).

Następnie Autorka podaje użytą aparaturę do analizy struktury i budowy otrzymanych kopolimerów oraz procedury i aparaturę do przygotowania odpowiednich czujników jak i ogniw słonecznych. W dalszej części rozprawy Autorka przedstawia rozdział, w którym prezentuje wyniki i dyskusję swoich badań nad otrzymanymi kopolimerami i kopolimerami szczepionymi. Struktury otrzymanych kopolimerów zostały potwierdzone przez Autorkę badaniami przy wykorzystaniu magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR oraz ^{13}C NMR), spektroskopii w podczerwieni, MALDI-TOF czy chromatografii żelowej. Przeprowadzone badania pozwalają Autorce na wyciągnięcie ogólnych i poprawnych wniosków dotyczących struktury kopolimerów, które zamieściła w krótkim podsumowaniu omawianego rozdziału. Ponadto, Autorka zamieszcza w rozprawie informację dotyczącą charakterystyki spektroelektrochemicznej badanych kopolimerów, które były wykonane przez dr Tomasza Jarosza i nie wchodzą w zakres niniejszej rozprawy.

Jeden z ostatnich rozdziałów części eksperymentalnej rozprawy dotyczy zastosowania otrzymanych kopolimerów w gazowych czujnikach na NO_2 oraz w organicznych ogniwach słonecznych. W przypadku czujnika na NO_2 uzyskane przez Autorkę wyniki wskazują, że czujnik NO_2 na bazie RR P3HT wykazują znacznie słabsze odpowiedzi niż czujnik na bazie NR P3HT. Natomiast czujniki na bazie kopolimerów, w szczególności zawierające segmenty poli(glikolu etylenowego), wykazywały wyższą odpowiedź na badany gaz niż czysty poli(3-heksylofien), co tłumaczone jest absorpcją cząsteczek NO_2 przez PEG. Jednocześnie czujniki na bazie kopolimerów wykazywały wolniejszą dynamikę regeneracji w temperaturze pokojowej. Autorka zaproponowała podniesienie temperatury roboczej do $50\text{-}100^\circ\text{C}$ i naświetlanie działającego czujnika światłem ultrafioletowym co przyczyniło się do rozwiązania problemu. Innym potencjalnym zastosowaniem, badanych przez Autorkę kopolimerów, były ogniwa słoneczne o budowie heterozłącza, gdzie testowane były układy RR P3HT oraz kopolimery szczepione polisiloksanowe-P3HT jako warstwy aktywne z akceptorem fulerenowym. Przeprowadzone badania wskazują, że ogniwa słoneczne oparte na polisiloksanie szczepionym poli(3-heksylofieniem) i łańcuchami heksylowymi osiągnęły sprawność porównywalną z ogniwami opartymi na poli(3-heksylofienie) i jednocześnie charakteryzowały się wyższą stabilnością termiczną przy długotrwałym wygrzewaniu oraz nieznacznie wyższą trwałością podczas przechowywania (starzenia) w atmosferze obojętnej.

W rozdziale podsumującym Autorka stwierdza, że uzyskane kopolimery posiadają obiecując właściwości, a dalsza modyfikacja ich struktury na poziomie molekularnym może doprowadzić do uzyskania materiałów o pożądanym cechach dla wysoce selektywnych czujników na wybrane gazy oraz organicznych ogniw słonecznych.

Podjęta przez Autorkę rozprawy tematyka wpisuje się bardzo dobrze we współczesne trendy badawcze związane z poszukiwaniem nowych materiałów organicznych o charakterze półprzewodnikowym oraz potencjalnym ich znaczeniu w różnego rodzaju urządzeniach elektronicznych np. czujnikach czy ogniwach słonecznych. Istotnymi osiągnięciami Autorki są wykazanie zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych jako materiału aktywnego opartego o kopolimery szczepione z łańcuchami głównym na bazie polisiloksanów i łańcuchami bocznymi poli(3-heksyloctiofen), jak również układy kopolimerowe mogą stanowić dobry materiał do konstrukcji czujników gazu – np. NO₂. Wyniki praktycznego zastosowania uzyskanych materiałów (czujnik gazu i ogniwo fotowoltaiczne) stanowią wartościowe uzupełnienie przeprowadzonych badań podstawowych. Ponadto rozprawa doktorska pani mgr inż. Kingi Kępskiej wnosi wkład w rozwój wiedzy w zakresie syntezy i badania związków wielkocząsteczkowych o potencjalnym znaczeniu w elektronice organicznej. Doktorantka wykazała, że posiada wiedzę i umiejętności w chemicznej syntezie kopolimerów skoniugowanych jak również doborze odpowiednich technik badawczych do określenia zarówno budowy chemicznej np. NMR czy IR jak i wybranych właściwości istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Nie mam wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się również do wyciągniętych przez panią mgr inż. Kingę Kępską wniosków.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską nasunęło mi się kilka pytań, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony:

- (1) Czy przy badaniu czujnika na NO₂ badany był wpływ interferentów na pracę takiego czujnika (oprócz oczywiście tlenu). Jeżeli tak to jakie i w jaki sposób wpływały na jego pracę?
- (2) W rozprawie zabrakło mi schematu lub zdjęcia konstrukcji IDT używanej do opracowania czujnika gazu.

Pomimo moich powyższych pytań/uwag nie zmieniają to jednak moje bardzo dobrej opinii o pracy doktorskiej pani mgr inż. Kingi Kępskiej. 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 czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Ponadto pani mgr inż. Kinga Kępska zrealizowała postawione na wstępie cele pracy i wykazała się

zarówno dobrą znajomością wielu technik badawczych, jak również ich zastosowaniem oraz umiejętnością właściwej interpretacji uzyskanych wyników.

Na tej podstawie mogę stwierdzić jednoznacznie, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie warunki określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce wraz z późniejszymi zmianami. W związku z tym, wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie pani mgr inż. Kingi Kępskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Miecznikowski