

Gliwice, 19.08.2024 r.

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Bijak  
pt.: *Związki małowcząsteczkowe i polimery zawierające wiązania iminowe  
badane w kierunku zastosowań w optoelektronice*

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo Dyrektora Instytutu Chemii na Uniwersytecie Śląskim z dnia 20.06.2024 r. zgodnie z Uchwałą Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego podjętą w dniu 18.06.2024 r.

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską pani mgr inż. Katarzyna Bijak wykonała w Instytucie Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego, pod kierunkiem promotora pani prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak.

Rozwój technologiczny wymusza intensyfikację prac prowadzących do wdrożenia nowych materiałów, które są projektowane w laboratoriach chemicznych w zakresie badań podstawowych. Szczególnie istotnym obszarem są zastosowania optoelektroniczne, w których wykorzystuje się organiczne związki chemiczne, w tym polimery, głównie poliacetylen, polianilinę, polipirol, polifluoren, poli(*p*-fenylenowinylen), politiofen jako te najbardziej popularne materiały organiczne. Jednak, wiąże się to z określonymi wymaganiami, takimi jak dobra rozpuszczalność, przetwarzalność, stabilność termiczna i chemiczna, ruchliwość nośników ładunków, zdolność tworzenia jednorodnych warstw, czy też cechami związanymi z użytkowaniem, takimi jak emitowanie światła, jego barwa i intensywność albo konwersja energii słonecznej na elektryczną. Zainteresowanie materiałami optoelektronicznymi w znacznym stopniu jest ukierunkowane na urządzenia codziennego użytku, głównie stawiając na ich funkcjonalność i wydajność, ale też mając na uwadze aspekt ekonomiczny.

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani Katarzyny Bujak podejmuje działania, które mają na celu zaproponowanie nowych związków elektroaktywnych, w tym polimerów, jako potencjalnych materiałów półprzewodnikowych. Otrzymane związki iminowe, tj. (poli)azyny, azometyny, (poli)hydrazydy i (poli)azometinodiimid, charakteryzujące się obecnością sprzężonych wiązań  $\pi$ , które warunkują transport nośników ładunku, były badane pod kątem charakterystyki optoelektronicznej i ich użycia w diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach fotowoltaicznych. Rozprawa na układ klasyczny i obejmuje 182 strony, na które składają się: *Streszczenie w j. polskim*

*i angielskim* (2 strony), *Wprowadzenie* (2 strony), *Cel i zakres pracy* (2 strony), *Część literaturowa* (11-58, 46 stron), *Część badawcza* (59-133, 54 strony), *Część doświadczalna* (134-159, 17 stron), *Podsumowanie* (160-165, 3 strony), *Bibliografia* (166-180, 23 strony) oraz *Dorobek naukowy* (5 stron).

W części literaturowej Doktorantka omówiła grupy związków zawierających wiązania iminowe, które były wybrane do badań w pracy doktorskiej, tj. azyny i poliazyny, azometyny i poliazometyny, polihydrazydy, azometinodiimidy i poliazometinodiimidy. W ogólnej charakterystyce podała przykłady i struktury wcześniej badanych związków wraz z ich właściwościami termicznymi (temperatura zeszklenia, entalpia przejścia fazowego), w tym charakterystycznymi dla szkieł molekularnych, które wykazują zdolność tworzenia jednorodnych warstw na podłożu. Jednocześnie wskazała na właściwości termotropowe warunkujące generowanie uporządkowanego stanu ciekłokrystalicznego i charakterystyczną teksturę optyczną ciekłych kryształów. Mając na uwadze zastosowania tych związków jako warstwy aktywne w urządzeniach, w dalszej części skupiła się na właściwościach optoelektronicznych. W przypadku właściwości optycznych zwróciła uwagę na znaczenie charakterystyki widmowej absorpcyjno-emisyjnej i takich parametrów jak molowy współczynnik absorpcji i przesunięcie Stokesa. Z kolei właściwości elektrochemiczne, które określają zdolność związku do utleniania i redukcji z możliwością odwracalności tych procesów oraz energie granicznych orbitali molekularnych HOMO LUMO i ich różnica definiująca przerwę energetyczną, powinny być odpowiednio dobrane do pracy urządzenia. Dwa ostatnie podrozdziały są dedykowane testowaniu związków iminowych w wybranych urządzeniach optoelektronicznych, które mają ścisły związek z prowadzonymi badaniami. Są to diody elektroluminescencyjne, które mogą mieć różną budowę ze względu na ilość i rodzaj warstw aktywnych oraz ogniwa fotowoltaiczne, które mogą bazować na heterozłączu objętościowym stanowiącym mieszaninę donora i akceptora.

Pod względem merytorycznym omówione zagadnienia są dobrym wprowadzeniem do pracy eksperymentalnej, ale niewyczerpującym ze względu na pominięcie metod syntezy tych związków i ich polimeryzacji wraz z wyjaśnieniem podstawowych mechanizmów. Doktorantka opracowała przegląd literaturowy na podstawie 138 artykułów opublikowanych po 2000 roku z wyjątkiem 2 publikacji z lat 1998-99, zaś publikacje z ostatniego 10-lecia stanowią 33%, co podkreśla aktualność podjętej tematyki.

W pracy doktorskiej pani mgr Bijak skupiła się na następujących celach badawczych:

- i) synteza nowych iminowych związków małowymiarowych i ich polimerów: azyny i poliazyny, azometyny, dihydrazydy i polihydrazydy, azometinodiimidy i poliazometinodiimidy;
- ii) charakterystyka otrzymanych związków: podstawowa analiza fizykochemiczna, właściwości termiczne i ciekłokrystaliczne, właściwości optyczne i elektrochemiczne;
- iii) weryfikacja podstawowych parametrów przydatności wybranych związków w organicznych urządzeniach optoelektronicznych: diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach fotowoltaicznych.



Dyskusja wyników dla każdej grupy związków obejmowała wprowadzenie skrótów nazw i wskazanie z czego utworzono związki małowcząsteczkowe i w jaki artykułach wyniki ich badań zostały opublikowane. Na schemacie przedstawiono ich struktury, a następnie zostały omówione wyniki analiz spektroskopowych  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR oraz FTIR pomijając ich widma oraz ich rozpuszczalności w kilku rozpuszczalnikach, których zakres różnił się w zależności od rodzaju badanych związków, co było zestawione w formie tabeli. W niektórych przypadkach strukturę krystaliczną lub jej brak potwierdzono poprzez pomiary XRD wskazując refleksy braggowskie lub amorficzne halo. Analiza termiczna obejmowała wyznaczenie parametrów takich jak: temperatura 5% i 10% ubytku masy ( $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ), temperatura maksymalnej szybkości rozkładu ( $T_{\max}$ ) i pozostałość procentowa w  $800^\circ\text{C}$ , które wyznaczono z termogramu TGA i DTG oraz temperatura zeszklenia i topnienia ( $T_g$ ,  $T_i$ ) a w niektórych przypadkach wartości entalpii przejścia fazowego za pomocą pomiarów DSC. Struktury ciekłokrystaliczne potwierdzono za pomocą optycznego mikroskopu polaryzacyjnego. Charakterystykę optyczną wykonano dla roztworów w rozpuszczalnikach o różnej polarności (chloroform, *N*-metylo-2-pirolidon) i w ciele stałym tworząc blendy z poli(metakrylanem metylu), a dodatkowo w przypadku roztworów badano właściwości po protonowaniu kwasem dolnym lub trifluoroctowym, a dla wybranych związków ponownie po deprotonowaniu trietyloaminą. Na podstawie badania absorpcji w zakresie UV-Vis wyznaczono długość fali dla maksimum pasma i molowy współczynnik absorpcji ( $\lambda_{\max}$  i  $\epsilon$ ). Z kolei badania fotoluminescencji obejmowały pomiary przy różnych długościach fali wzbudzenia ( $\lambda_{\text{wzb}}$ ) wskazując maksimum pasma emisji ( $\lambda_{\text{em}}$ ), obliczenie przesunięcia Stokesa ( $\Delta\nu$ ) dla pasma o największej intensywności emisji, wydajności kwantowe i czasy zaniku fluorescencji ( $\tau$ ). Charakterystyka elektrochemiczna, na którą składało się wyznaczenie potencjałów utleniania i redukcji ( $E_{\text{utl.}}$ ,  $E_{\text{red.}}$ ), w tym początku procesu ( $E_{\text{utl. (onset)}}$ ,  $E_{\text{red. (onset)}}$ ), poziomów energetycznych HOMO i LUMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ), przerwy energetycznej ( $E_g$ ), została uzyskana za pomocą cyklicznej voltamperometrii dla związków w roztworze stosując odpowiednią elektrodę pracującą lub nakładając ich cienkie warstwy na elektrodzie ITO.

Bardziej zaawansowane badania otrzymanych związków i ich polimerów były ukierunkowane na ich funkcjonalność w urządzeniach optoelektronicznych bazując na charakterystyce prądowo-napięciowej i elektroluminescencyjno-napięciowej. W tym celu do zastosowań jako warstwy aktywne w diodach elektroluminescencyjnych Doktorantka wybrała związki charakteryzujące się największą intensywnością luminescencji, tj. azometinodiimid (AZDI-1h) pełniący rolę ambipolarnego gospodarza dla niebieskiego emitera w ilości 5-20%, zaś azynę i jej polimer (AZ-7 i PAZ-4) oraz dihydrazyd (DH-9) w ilości 15% w mieszaninie z poliwinylkarbazolem i pochodną oksydiazolu użyła jako warstwę emisyjną. Badania wykazały napięcie włączenia 5,5V i maksymalną luminescencję  $40\text{cd/m}^2$  dla pierwszego typu diod oraz niższy zakres napięcia (1,2-2,5V) dla drugiego typu diod, które z udziałem związków azynowych emitowały światło żółte z większą intensywnością niż urządzenie z dihydrazydem świecące na zielono. Do pracy w ogniwach fotowoltaicznych jako akceptor wybrano dwa azometinodiimidy zawierające tiofen lub bitiofen (AZDI-1d i AZDI-1e) w mieszaninie z poli(3-heksylotiofenem)

jako donorem w warstwie aktywnej o dwóch grubościach (150 nm i 208 nm). W tym przypadku podstawowe parametry (gęstość prądu zwarcia, napięcie obwodu otwartego, współczynnik wypełnienia, wydajność) obliczono przy oświetleniu  $1,3\text{mW}/\text{cm}^2$ , wskazując na większą wydajność cieńszej warstwy (0,78-0,90%) oraz większe wartości napięcia obwodu otwartego dla ogniów z udziałem azometinodiimidu z bitiofenem (powyżej 1%). Badania te Doktorantka wykonała we współpracy z zespołem prof. Grigaleviciusa (Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika w Kownie, Litwa) oraz zespołem prof. Sanetry (Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechnika Krakowska). Porównując z danymi literaturowymi, gdzie wydajność ogniów wynosiła max. 8,2% dla poliazyn, 14,4% dla (poli)azometin i 5,5% dla azometinodiimidów otrzymane wyniki są znacznie niższe. Na tym etapie badań można stwierdzić, że otrzymane związki wymagają dalszej modyfikacji struktury, aby zwiększyć wydajność urządzeń optoelektronicznych. Jednakże, pomimo uzyskanych małych wydajności, wyniki są obiecujące ze względu na wykazaną stabilność termiczną i chemiczną, wstępnie zadowalające właściwości optyczne i elektrochemiczne. W związku z tym warto byłoby, aby w przyszłości badania były kontynuowane bazując na uzyskanej wiedzy.

Obszerna zagadnieniowo praca o charakterze interdyscyplinarnym wymagała od Doktorantki szerokiej wiedzy i umiejętności, począwszy od wykonania syntezy związków małocząsteczkowych i wielkocząsteczkowych, które poddała podstawowej charakterystyce potwierdzającej otrzymane struktury i ich właściwości termiczne, a następnie charakterystyce optycznej i elektrochemicznej z użyciem różnorodnych technik analitycznych. Jednocześnie badania te odnosiły się do zagadnień z zakresu chemii, fizykochemii i optoelektroniki związków iminowych i ich polimerów.

Sposób przedstawienia badań i interpretacja wyników nie budzą zastrzeżeń merytorycznych, chociaż niektóre zagadnienia wymagają uzupełnienia lub wyjaśnienia:

1) Zaskakujący jest brak schematów reakcji dla poszczególnych grup syntezowanych związków, których przedstawienie w części dyskusji wyników lub części eksperymentalnej wydaje się być w pełni uzasadnione,

2) Podobnie, omówione są wyniki analiz NMR i FTIR, jednak nawet przykładowych widm nie zamieszczono w pracy. Co prawda można je znaleźć w opublikowanych artykułach, ale praca ma charakter rozprawy a nie przewodnika po publikacjach, zatem oczekuje się całościowych wyników.

3) Dlaczego stężenia w tabelach dotyczących fotoluminescencji nie są podane dla wszystkich roztworów? Dlaczego do analizy na rys. 3.1.9(d) wybrano dichlorek metylenu zamiast chloroformu, który stosowano w pozostałych przypadkach? Czy może to mieć wpływ na wyniki?

4) Na str. 79 jest następujące stwierdzenie „Badane związki wykazują w roztworach NMP znacznie wyższą intensywność emisji niż w chloroformie.” W związku z tym czy ograniczona rozpuszczalność tych związków w chloroformie nie ma wpływu na obniżenie intensywności emisji?



5) W tab. 3.2.2 dla związków DH-1 i DH-2 nie podano  $T_g$  i  $T_i$ , podczas gdy dla tych związków przedstawione są termogramy DSC oraz w tab.3.2.3. podana jest temperatura przejść fazowych, a w komentarzu do DH-2 znajduje się informacja, że topienie fazy krystalicznej następuje w temperaturze 140°C. Dlaczego te dane nie są ze sobą powiązane? Czym jest w takim razie temperatura zeszklenia?

6) W jaki sposób należałoby zmodyfikować badane związki, aby zwiększyć ich wydajność w testowanych urządzeniach?

Autorka nie uniknęła także błędów, takich jak skróty myślowe (np. *protonowy rezonans magnetyczny* zamiast *protonowy jądrowy rezonans magnetyczny* str. 106), problemy ze stosowaniem skrótów (skróty bez wprowadzenia, np. NMP, DMSO, PEDOT, PSS, PMMA PC70BM; pomimo skrótu stosowana pełna nazwa np. *N*-metylo-2-pirolidon, podwójne skróty dla tego samego terminu np. ogniwa fotowoltaiczne (PV) str.9, 54 i ogniwa OPV str. 44, 165; skróty wprowadzone za późno np. trifenyloamina str.20, trifenyloamina (TPA) str. 62, TPA str. 80 a dalej TPA i trifenyloamina wymiennie), niezdefiniowane symbole (np.  $\epsilon$ ,  $\tau$ ), nieścisłości w tabelach (danej wartości jest przypisane stężenie w postaci indeksu górnego a-d, a co oznacza brak indeksu? co oznacza „-„ lub nb, gdy jest informacja \*nie badano lub jej nie ma), niepoprawna nomenklatura polimerów (np. poli-3-heksylofien).

W dorobku naukowym Doktorantka posiada 17 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej, w tym 7 związanych z tematyką pracy doktorskiej z okresu 2012-2016, gdzie w 3 jest pierwszym autorem (IF: 2,7-4,3, w tym 5x70 pkt, 1x100 pkt i 1x140 pkt). Ponadto, na Jej aktywność naukową składa się udział na konferencjach w formie 16 posterów i 1 prezentacji ustnej oraz udział jako wykonawca w projekcie NCBiR ORGANOMET „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki” (PBS2/A5/40/2014). Praca doktorska była realizowana w ramach Programu stypendialnego na rzecz innowacyjnego Śląska DoktoRIS (Priorytet VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013).

Podsumowując, przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam bardzo dobrze, Autorka otrzymała 7 rodzajów nowych związków iminowych, w tym 3 grupy polimerów, a następnie na podstawie odpowiedniej charakterystyki, głównie pod względem zastosowań jako warstwa aktywna w diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach fotowoltaicznych, wskazała na ich duży potencjał jako przyszłościowe materiały funkcjonalne w urządzeniach optoelektronicznych. Recenzowana praca spełnia kryterium nowości naukowej, o czym świadczą artykuły opublikowane w czasopismach o obiegu międzynarodowym. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Bijak do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

