



Poznań, 10.03.2017

Prof. UAM dr hab. Bohdan Skalski,
bskalski@amu.edu.pl

**Ocena rozprawy doktorskiej
mgr Magdaleny Kalisz**

pt.: "Elektroluminescencja mikro- i nanostruktur polianilinowych"

Mgr Magdalena Kalisz wykonała pracę doktorską na Wydziale Chemii UAM w Pracowni Fizykochemii Materiałów i Nanotechnologii pod kierunkiem prof. dr. hab. Jerzego Langer. Polianilina, z uwagi na swe unikatowe właściwości fizykochemiczne, jest jednym z najważniejszych i najintensywniej badanych polimerów przewodzących. Historia badań tego polimeru w Polsce sięga lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, a profesor Langer jest jednym z inicjatorów tych badań.

Podjęta przez Doktorantkę tematyka rozprawy wpisuje się w jeden z głównych, rozwijanych z powodzeniem od kilku lat, nurtów działalności badawczej promotora obejmujący elektroluminescencję i nieliniowe efekty optyczne w nanostrukturalnych materiałach polimerowych na bazie polianiliny. Merytoryczny udział mgr Kalisz w tych badaniach udokumentowany jest współautorstwem dwóch oryginalnych artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu: Journal of Materials Chemistry 20/19, 3859-3862, 2010 (IF 6,74) i Journal of Materials Chemistry C, 4/27, 6634-6640, 2016 (IF 5.06), oraz 5 prezentacji konferencyjnych. Z lektury dysertacji można wywnioskować, iż opisana w pierwszym artykule obserwacja wymuszonego rozpraszania ramanowskiego w czasie świecenia LED na bazie polianiliny domieszkowanej kwasem chlorowodorowym, dokonana przez zespół promotora przy współudziale Doktorantki stała się inspiracją do dalszych badań, których opis i uzyskane wyniki przedstawiła w recenzowanej pracy doktorskiej. Główne cele, jakie postawiła przed sobą Doktorantka

1

obejmowały zrozumienie i wyjaśnienie tego nieliniowego efektu, jak również zbadanie możliwości uzyskania akcji laserowej w diodzie LED opartej na nanostrukturalnej PANI.

Rozprawa zredagowana została w klasycznym układzie pracy doktorskiej z podziałem na część literaturową, cel badań, dyskusję wyników, część eksperymentalną, streszczenie oraz spis literatury cytowanej liczący 327 pozycji. Część literaturową poprzedza spis treści, wykaz stosowanych symboli i skrótów oraz krótki wstęp, w którym Autorka zwraca uwagę na obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowania polimerowymi materiałami elektroluminescencyjnymi oraz uzasadnia wybór polianiliny jako obiektu swoich badań. Praca zawiera 74 rysunki, 9 schematów i 14 tabel, całość mieści się na 175 stronach. Ponadto, w pracy znajdują się nie uwzględnione w spisie treści części takie jak: Zestawienie prac własnych (str.121), streszczenie w języku angielskim (str. 161- 162), spis rycin (str. 163 – 166) oraz spis schematów (str. 167).

Część literaturowa stanowiąca rozdział 2 rozprawy zajmuje 33 strony i podzielona jest na cztery podrozdziały, z których pierwszy poświęcony jest ogólnej charakterystyce polianiliny, jej właściwościom fizykochemicznym oraz syntezie i zastosowaniu mikro i nanostruktur polianilinowych. W podrozdziale 2.2 zatytułowanym „Elektroluminescencja materiałów organicznych” omawia Doktorantka zasadę działania urządzeń elektroluminescencyjnych oraz organiczne materiały elektroluminescencyjne. Podrozdział 3 stanowi zwięzły opis rozpraszania ramanowskiego z uwzględnieniem wymuszonego efektu Ramana, natomiast podrozdział czwarty poświęcony jest ogólnej charakterystyce i zastosowaniu laserów typu random. Niewątpliwie ta część pracy jest poprawna pod względem doboru tematyki omawianych zagadnień. Nie mniej, jednak mam zastrzeżenia do jakości samej prezentacji, jej zbyt ogólnego charakteru, mimo imponującej liczby doniesień literaturowych (294 pozycje) do których odwołuje się Autorka, a także poprawności opisu niektórych zagadnień. Na przykład w części dotyczącej elektroluminescencji materiałów organicznych (str. 29-30) Doktorantka omawia proces rekombinacji dziura – elektron w dwuwarstwowej strukturze

OLED odnosząc się do rysunku 5 na str.30, podpisanego „Schemat procesu rekombinacji w OLED” choć w rzeczywistości przedstawiającego dość nieudolny schemat jednowarstwowej diody na bazie poli (p-fenylenowinyleny). Można by odnieść wrażenie, że Autorka nie do końca rozumie omawiany mechanizm rekombinacji, choć wierzę że tak nie jest.

W części dotyczącej zastosowania laserów typu random Doktorantka pisze, cytując: „Technologia wymagana do produkcji laserów typu random jest stosunkowo prosta, a koszt wytworzenia takich urządzeń jest niewielki, co jest ich dużą zaletą. Poza tym materiały te mogą być produkowane na szeroką skalę, a ich wydajność jest bardzo wysoka.” co może sugerować, że urządzenia te są w powszechnym użyciu. W rzeczywistości, czego Autorka nie zauważa, technologia laserów losowych nie została, jak dotąd skomercjalizowana, mimo iż od pierwszej obserwacji laserowania w ośrodku rozpraszającym upłynęło już ponad 50 lat. Szkoda też, że Autorka nie wyjaśniła powodów tego stanu rzeczy oraz nie wspomniała, iż niezbędnym warunkiem uczynienia laserów losowych praktycznymi, jest opracowanie pompowanych elektrycznie systemów o dużej wydajności konwersji. Domyślam się, że z uwagi na wielość omawianych zagadnień, jak również znaczną liczbę przeglądowych prac w tej tematyce, jakie ukazały się na przestrzeni ostatnich kilku/kilkunastu lat, Autorka poczuła się zwolniona z obowiązku głębszego, krytycznego spojrzenia na te istotne, w kontekście prowadzonych badań, zagadnienia.

W rozdziale trzecim, zatytułowanym „Cel Pracy” sformułowany został podstawowy cel badań, którym, jak już wspomniałem wyżej, było wyjaśnienie unikatowych cech elektroluminescencji mikro- i nanostruktur polianilinowych oraz materiałów kompozytowych zawierających te struktury. Sformułowane zostały także trzy cele szczegółowe wskazujące sposoby osiągnięcia celu głównego wraz z poszczególnymi etapami badań, obejmującymi:

- syntezę polianiliny protonowanej w sposób kontrolowany z wykorzystaniem trzech różnych kwasów, a mianowicie kwasu chlorowodorowego, kwasu siarkowego VI i kwasu kamoforosulfonowego. Wybór kwasów wiązał się różnym stopniem wpływu poszczególnych anionów na łańcuch polianiliny i podyktowany był potrzebą uzyskania materiałów o



odpowiednich właściwościach elektrycznych.

- otrzymanie mikro- i nanowłókien kompozytu polianilinowego dla zbadania wpływu zdyspergowania materiału aktywnego na proces generowania światła, oraz
- określenie warunków wzbudzenia elektroluminescencji w poszczególnych materiałach.

Uzyskane wyniki badań zostały przedstawione i omówione w liczącym 70 stron i stanowiącym zasadniczą część rozprawy rozdziale 4 zatytułowanym „Dyskusja Wyników”. Część pierwsza (podrozdział 4.1) poświęcona jest omówieniu Materiałów do badań, ich syntezie, właściwościom elektrycznym oraz charakterystyce spektroskopowej (FTIR, EPR). Autorka otrzymała szereg mikro i nanostrukturalnych materiałów na bazie polianiliny domieszkowanej kwasem chlorowodorowym, siarkowym (VI) i kamforosulfonowym, stosując znane, ogólnie stosowane metody i procedury syntezy. Poszczególne rodzaje materiałów wraz z wykazem próbek reprezentatywnych oraz średnimi wartościami przewodnictwa elektrycznego zamieszczone zostały w Tabeli 1 (str. 52). Szkoda, że Autorka nie wyjaśnia co to jest próbka reprezentatywna, w szczególności czy próbki przygotowywane były z materiału danego typu otrzymanego w jednej syntezie czy też na drodze kilku, powtarzanych syntez. Jest to szczególnie istotne w odniesieniu do próbek polianiliny protonowanej kwasem siarkowym charakteryzujących się znacznym rozrzutem wartości przewodnictwa elektrycznego.

Podrozdział 4.2. poświęcony jest omówieniu świecenia materiałów polianilinowych indukowanego przepływem prądu elektrycznego. Autorka rozpatruje tu możliwe mechanizmy wykluczając zdecydowanie efekt termiczny tzn. „świecenie materiału rozgrzanego przepływem prądu elektrycznego”, jak również wyładowanie łukowe. Biorąc po uwagę fakt, iż wzrostowi natężenia prądu powyżej napięcia progowego, tzn. po wzbudzeniu świecenia nie towarzyszy proporcjonalny wzrost temperatury próbki (jak można zauważyć na Rys. 21, jest ona niemal identyczna z temperaturą próbki poniżej napięcia progowego przy dużo niższym natężeniu prądu) można zgodzić się z Autorką, iż „*powyżej progu aktywacji emisji*



tylko część dostarczanej energii (ok.10%) reszta (ok. 80%) zostaje wypromieniowana – stąd intensywne świecenie i ograniczenie wzrostu temperatury”. Chciałbym jednak wiedzieć, jak Doktorantka oszacowała ten bilans energetyczny. Nie wiadomo, której z badanych próbek polianiliny dotyczy przedstawiona na rysunku 21 charakterystyka napięciowo-prądowa oraz zmiany temperatury poniżej i powyżej napięcia progowego.

Należy zaznaczyć, że badane próbki polianiliny poddawane były aktywacji polegającej na chwilowym działaniu wysokiego napięcia (>100 V) celem wytworzenia kanałów o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym. W części eksperymentalnej na str. 133 znaleźć można informację, że napięcie zmieniano w zakresie od 0.1 do 200 V, natomiast na str. 135, że próbki umieszczane były pomiędzy dwiema elektrodami (miedzianymi lub miedzianą i aluminiową), do których przykładano napięcie w zakresie od 0.1 do 125 V. Na str. 68 Autorka zaznacza że temperatura badanych próbek nigdy nie przekraczała 600 K (327 °C). Czy dotyczy to także procesu aktywacji? Jest to na tyle istotne, że na stronie 98, w rozdziale 4.3 poświęconym nieliniowym efektom optycznym elektroluminescencji PANI, Autorka stwierdza, że „Gęstość prądu, konieczna do aktywacji elektroluminescencji, umożliwia osiągnięcie temperatury, która jest wystarczająco wysoka, aby wywołać degradację termiczną (przynajmniej lokalnie, w pobliżu kanału przewodzenia). Tak więc produkt degradacji, taki jak ten utworzony przy temperaturze 500 °C (chodzi o jednostki diacetylenowe) odgrywa kluczową rolę w tym przypadku.

Polianilina, w szczególności zaś emeraldyna charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną sięgającą 420 °C, jednakże stabilność termiczna domieszkowanej polianiliny jest dużo niższa i mocno zależna od rodzaju przeciwnonu. Czy Autorka próbowała ustalić jakim procesom termicznym ulegają badane przez Nią preparaty polianiliny w warunkach aktywacji, jaka jest struktura tworzących się kanałów przewodnictwa?

Za najciekawsze i najbardziej wartościowe uważam opisane w rozdziale 4.3 wyniki badań dotyczących nieliniowych efektów optycznych w otrzymanych przez Doktorantkę próbkach materiałów polianilinowych. Zaobserwowana po raz pierwszy w przypadku materiału polimerowego, indukowana przepływem prądu elektrycznego emisja światła, wykazująca

cechy charakterystyczne dla emisji laserowej typu random, stanowi istotny element nowości naukowej. Ta część badań przedstawiona została w wieloautorskim (5 autorów) artykule zatytułowanym „Laser action induced in a nanostructured polyaniline LED” opublikowanym w czerwcu 2016 roku w Journal of Materials Chemistry C, renomowanym czasopiśmie o wysokim współczynniku wpływu (IF 5.06) i jako taka musiała przejść przez merytoryczną ocenę typu *peer review*. Doktorantka nie załącza oświadczeń autorów o ich wkładzie w publikację, jednakże fakt, iż jest pierwsza na liście autorów świadczy o tym, że Jej udział w planowaniu i prowadzeniu badań oraz analizie i interpretacji wyników jest znaczący.

Rozdział 5, Część Eksperymentalna, zawiera zwięzły opis metod identyfikacji i charakterystyki badanych materiałów wraz z wykazem stosowanej aparatury; opis procedur preparatyki materiałów polianilinowych oraz przygotowania próbek i pomiaru elektroluminescencji. W rozdziale tym Doktorantka zawarła także wyniki pomiarów emisji światła mikro- i nanostruktur polianilinowych, które dla większej przejrzystości pracy powinny być umieszczone w rozdziale 4 poświęconym omówieniu wyników.

Na stronie 151 Autorka pisze, cytując: „Światło emitowane przez próbkę **PANI/SA2-05** jest intensywne na 490 jednostek z licznymi charakterystycznymi wąskimi pikami. Charakterystykę pasm emisji przedstawiono w Tabeli 13.” Tabela 13 (str. 155), do której odwołuje się Doktorantka zawiera charakterystykę próbek materiału III, PANI/CSA (tzn. polianiliny protonowanej kwasem kamforosulfonowym). Brak tu jakiegokolwiek charakterystyki pasm emisji próbki **PANI/SA2-05**. Domyślam się, że Autorka miała na myśli Tabelę 12, ale również i w tej tabeli brak jest takiej charakterystyki. Kilka podobnych pomyłek znaleźć można w innych fragmentach pracy, np. str.92 (Ryc.31a) powinno być (Ryc.39a); str.98 (Ryc.43), powinno być (Ryc.44), str. 99 (Ryc.44, 45), powinno być (Ryc.43,45). Mankamentem pracy są także lakoniczne, nie zawierające dokładnej i kompletnej informacji podpisy w przypadku niektórych rycin.

Podsumowując, chciałbym stwierdzić, że mimo wymienionych wyżej mankamentów edycyjnych, jak również nie do końca przekonywującej interpretacji niektórych wyników



uważam, że rozprawa stanowi oryginalny i wartościowy wkład w badania elektroluminescencji polimerów przewodzących, a uzyskane wyniki, poza wartością poznawczą, są także bardzo obiecujące ze względu na możliwe praktyczne zastosowania w polimerowych układach optoelektronicznych. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Kalisz spełnia wymagania sformułowane w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii UAM o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

