

1. Imię i nazwisko: Agnieszka Stolarczyk

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i daty ich uzyskania oraz tytułu rozprawy:

- technik chemik o specjalności technologia kauczuku i gumy. Technikum Chemiczne Zakładów Gumowych Górnictwa w Bytomiu ukończone z wyróżnieniem w 05.1991 r.
- magister inżynier, kierunek: technologia chemiczna, specjalność: Technologia Polimerów, Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny, Studia ukończone z wynikiem bardzo dobrym w 10.1997 r. Temat pracy magisterskiej: Badania nad syntezą polimerycznych pestycydów. Promotor: dr hab. inż. Jan Łukaszczyk, Profesor Politechniki Śląskiej.
- doktor nauk chemicznych z zakresu chemii, Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny w 06. 2003 r. Tytuł rozprawy: Badania właściwości separacyjnych membran z polimeru skoniugowanego. Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski (Politechnika Śląska). Recenzenci: dr hab. inż. Barbara Pilawa (Śląski Uniwersytet Medyczny), prof. dr hab. Zbigniew Grzywna (Politechnika Śląska).

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2003 – 2006 , asystent, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

2006 – nadal, adiunkt, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311):

Osiągnięciem naukowym jest cykl publikacji zatytułowany:

„Nowa klasa kopolimerów zawierających jednostki 3-heksylotiofenowe oraz polimery skoniugowane jako innowacyjne materiały dla elektroniki organicznej”

4a,b. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy, wraz z określeniem wkładu autorskiego w cykl publikacji będących podstawą wniosku habilitacyjnego

H1. E. Maciak[✉], M. Procek, K. Kepska, A. Stolarczyk

Study of optical and electrical properties of thin films of the conducting comb-like graft copolymer of polymethylsiloxane with poly(3-hexylthiophene) and poly(ethylene) glycol side chains for low temperature NO₂ sensing.

Thin Solid Films **2016** vol. 618, 277; doi 10.1016/j.tsf.2016.08.031; IF=1,759;

Punkty MNiSW= 30

Mój wkład w powstanie publikacji **H1** polegał na:

- zaproponowaniu zastosowania kopolimerów przewodzących do wykrywania NO₂,
- syntezie kopolimerów,
- postawieniu hipotezy wyjaśniającej mechanizm wykrywania NO₂, polegający na elektrostatycznym oddziaływaniu NO₂– sensor,
- kierowaniu odpowiednimi pracami będącymi jednocześnie częścią pracy doktorskiej Pani mgr inż. Kingi Kępskiej,
- napisaniu części omówienia wyników,
- współredagowaniu tekstu publikacji oraz sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Ponadto kierowałam projektem naukowym obejmującym część badań opisanych w tej pracy.

Mój udział procentowy szacuję na 30%.

H2. K. Kepska, T. Jarosz, A. Januszkiewicz-Kaleniak, W. Domagała, M. Lapkowski, A. Stolarczyk[✉]

Spectroelectrochemistry of poly(3-hexylthiophenes) in solution.

Chemical Papers **2018** vol. 72(1), 251; doi 10.1007/s11696-017-0277-6;

IF = 1,258; Punkty MNiSW= 20

Mój wkład w powstanie publikacji **H2** polegał na:

- udziale w sformułowaniu problemu naukowego,

- zaplanowaniu koncepcji badawczej,
- kierowaniu pracami laboratoryjnymi ujętymi w tej publikacji,
- dokonaniu interpretacji wyników,
- napisaniu manuskryptu publikacji,
- przygotowaniu części ilustracji,
- współredagowaniu tekstu publikacji oraz sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów,
- przygotowaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

Ponadto kierowałam projektem naukowym obejmującym część badań opisanych w tej pracy.

Mój udział procentowy szacuję na 60%.

H3. M. Procek[✉], K. Kepska, A. Stolarczyk

A Study on the Impact of Poly(3-hexylthiophene) Chain Length and Other Applied Side-Chains on the NO₂ Sensing Properties of Conducting Graft Copolymers.

Sensors **2018**, 3, 928; doi 10.3390/s18030928; IF = 2,667; Punkty MNiSW= 30

Mój wkład w powstanie publikacji **H3** polegał na:

- zaproponowaniu określenia wpływu długości łańcucha poli(3-heksylofenu) (P3HT) oraz rodzaju komonomeru na odpowiedź sensora NO₂,
- zaplanowaniu odpowiedniej drogi syntezy i zakresu badań potrzebnych do potwierdzenia struktury uzyskanych kopolimerów,
- kierowaniu pracami laboratorium syntetycznego ujętymi w tej publikacji,
- wyjaśnieniu uzyskanych wyników w zakresie oddziaływania sensora z NO₂,
- współredagowaniu tekstu publikacji oraz sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów,
- przygotowaniu ilustracji.

Ponadto kierowałam projektem naukowym obejmującym część badań opisanych w tej pracy.

Mój udział procentowy szacuję na 50%.

H4. A. Stolarczyk[✉], R. Turczyn, A. Januszkiewicz-Kaleniak, K. Kepska

Makrocząsteczka grzebieniowa polimetylosiloksan-graft-polimer skoniugowany – graft-polieter oraz sposób jej wytwarzania.

Zgłoszenie patentowe UP nr P.407884z dn. 14.04.2014. Patent przyznany 31.07.2018PL229564;

IF = nie dotyczy; Punkty MNiSW= 30

Mój wkład w powstanie pracy **H4** polegał na:

- sformułowaniu koncepcji syntezy kopolimeru grzebieniowego,
- zaplanowaniu ścieżki syntezy,
- kierowaniu pracami laboratoryjnymi ujętymi w patencie,
- napisaniu zgłoszenia patentowego oraz sformułowaniu odpowiedzi na zastrzeżenia eksperta.

Ponadto kierowałam projektem naukowym obejmującym zgłoszenie patentowe.

Mój udział procentowy szacuję na 40%.

H5. T. Jarosz, K. Gebka, K. Kepska, M. Lapkowski, P. Ledwon, P. Nitschke, A. Stolarczyk[✉]
Investigation of the Effects of Non-Conjugated Co-Grafts on the Spectroelectrochemical and Photovoltaic Properties of Novel Conjugated Graft Copolymers Based on Poly(3-hexylthiophene).

Polymers **2018**, 10, 1064; doi 10.3390/polym10101064; IF = 2,935; Punkty MNISW= 40

Mój wkład w powstanie publikacji **H5** polegał na:

- określenia tematyki badawczej dotyczącej wpływu nieprzewodzącego makromonomeru na właściwości spektroelektrochemiczne kopolimeru,
- zaplanowaniu odpowiedniej drogi syntezy i zakresu badań potrzebnych do potwierdzenia struktury uzyskanych kopolimerów,
- kierowaniu pracami laboratoryjnymi w zakresie syntezy polimerów,
- współuczestniczeniu w sformułowaniu wniosków oraz redagowaniu publikacji,
- prowadzeniu korespondencji z redakcją czasopisma i sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Ponadto nadzorowałam badania będące częścią prac doktorskich Pań mgr inż. Kingi Kępskiej oraz mgr inż. Karoliny Gębki.

Mój udział procentowy szacuję na 35%.

H6. T. Jarosz, K. Kępska, P. Ledwon, M. Procek, W. Domagała, A. Stolarczyk[✉]
Poly(3-hexylthiophene) Grafting and Molecular Dilution: Study of a Class of Conjugated Graft Copolymers

Polymers **2019**, 11, 205; doi:10.3390/polym11020205; IF = 2,935; Punkty MNISW= 40

Mój wkład w powstanie publikacji **H6** polegał na:

- zaproponowaniu określenia wpływu nieprzewodzącego makromonomeru na właściwości spektroelektrochemiczne,
- zaplanowaniu odpowiedniej drogi syntezy i zakresu badań potrzebnych do potwierdzenia struktury uzyskanych kopolimerów,
- kierowaniu pracami laboratoryjnymi w zakresie syntezy polimerów,
- współuczestniczeniu w formułowaniu wniosków oraz redagowaniu publikacji,
- prowadzeniu korespondencji z redakcją czasopisma i sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Ponadto nadzorowałam badania będącymi częścią pracy doktorskiej Pani mgr inż. Kingi Kępskiej. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

H7. T. Jarosz, K. Gebka, A. Stolarczyk, W. Domagała[✉],

Transparent to Black Electrochromism—The “Holy Grail” of Organic Optoelectronics

Polymers **2019**, 11, 273; doi:10.3390/polym11020273 IF = 2,935; Punkty MNISW= 40

Mój wkład w powstanie publikacji **H7** polegał na:

- wytypowaniu i omówieniu publikacji do rozdziału 1.6. „Commonly Encountered Architectures of Electrochromic Devices” oraz jego redakcji,
- współuczestniczeniu w sformułowaniu wniosków oraz redagowaniu wniosków i publikacji,
- kierowaniu odpowiednimi pracami będącymi częścią pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Gębki.

Mój udział procentowy szacuję na 30%.

H8. K. Gebka, T. Jarosz, A. Stolarczyk[✉]

The Different Outcomes of Electrochemical Copolymerisation: 3-Hexylthiophene with Indole, Carbazole or Fluorene

Polymers **2019**, 11, 2355; doi:10.3390/polym11020355; IF = 2,935; Punkty MNiSW= 40

Mój wkład w powstanie publikacji **H8** polegał na:

- sformułowaniu problemu badawczego i zaplanowaniu odpowiedniej drogi syntezy i zakresu

- badan potrzebnych do potwierdzenia struktury uzyskanych kopolimerów,
- kierowaniu pracami laboratoryjnymi w zakresie syntezy polimerów,
 - współuczestniczeniu w sformułowaniu wniosków oraz redagowaniu publikacji,
 - prowadzeniu korespondencji z redakcją czasopisma i sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Ponadto nadzorowałam badania będącymi częścią pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Gębki.

Mój udział procentowy szacuję na 60%.

H9 A. Stolarczyk, T. Jarosz , M. Procek[✉]

Room Temperature Hydrogen Gas Sensing via Reversible Hydrogenation of Electrochemically Deposited Polycarbazole on Interdigitated Pt Transducers

Sensors **2019**, 19, 1098; doi10.3390/s19051098; IF = 2,667; Punkty MNiSW= 30

Mój wkład w powstanie publikacji **H9** polegał na:

- sformułowaniu problemu naukowego dotyczącego możliwości selektywnego oddziaływania polikarbazolu z wodorem,
- kierowaniu pracami laboratorium syntetycznego ujętymi w tej publikacji,
- wyjaśnieniu uzyskanych wyników w zakresie oddziaływania sensora z wodorem,
- współredagowaniu tekstu publikacji oraz sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów,
- przygotowaniu ilustracji.

Mój udział procentowy szacuję na 50%.

Sumaryczny IF =20,091; Suma punktów MNiSW=310

4c. Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. Pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Półprzewodniki zrewolucjonizowały nasz sposób życia i są obecnie materiałami wszechstronnie stosowanymi w wielu różnych rolach i urządzeniach. Jednocześnie, większość urządzeń nadal wykorzystuje półprzewodniki nieorganiczne, głównie otrzymywane z krzemu. Odznaczają się one dużą trwałością, ale są nieelastyczne i ciężkie, co znacząco ogranicza możliwe obszary ich zastosowania.

Szansą na przezwycięzenie tych ograniczeń jest zastosowanie półprzewodników organicznych. Półprzewodniki organiczne, tj. półprzewodniki, które zbudowane są z cząsteczek organicznych, głównie polimerów, zawierających układy wiązań π -sprzężonych, są obiecującymi kandydatami, pozwalającymi na radykalne polepszenie parametrów użytkowych zbudowanych z nich urządzeń [1,2]. Istotnymi zaletami półprzewodników organicznych, w porównaniu z ich bardziej konwencjonalnymi nieorganicznymi odpowiednikami, są ich elastyczność [3–5], proste i tanie przetwarzanie z roztworu [6] oraz możliwość kształtowania ich właściwości dzięki dobrze poznanym ścieżkom syntezy chemicznej, pozwalającym na uzyskanie bardzo złożonych struktur chemicznych. Sprawia to, że produkcja elektroniki użytkowej [5,7], urządzeń elektronicznych o dużej powierzchni [8] czy elastycznych wyświetlaczy [9] stała się bardziej opłacalna a obecnie wytwarzane na ich bazie urządzenia są nawet konkurencyjne z urządzeniami wykorzystującymi półprzewodniki nieorganiczne [10,11].

Zakres potencjalnych i rzeczywistych zastosowań półprzewodników organicznych obejmuje fotowoltaikę organiczną (z ang. „Organic PhotoVoltaics”, OPV) [12,13], organiczne diody elektroluminescencyjne (z ang. „Organic Light-Emitting Diode”, OLED) [14], organiczne tranzystory polowe (z ang. „Organic Field-Effect Transistor”, OFET) [15] oraz sensory [1,16]. Aby półprzewodniki organiczne mogły być z powodzeniem stosowane, należy prowadzić badania w kierunku poprawy ich sprawności oraz stabilności ich parametrów w czasie, co przekłada się bezpośrednio na czas użytkowania wykorzystujących je urządzeń. Potrzebne są związki stabilne i dobrze zdefiniowane. W tym celu poszukiwane są coraz to nowsze materiały lub modyfikowane już istniejące. Bada się także zależność pomiędzy ich strukturą a istotnymi w tej dziedzinie właściwościami fizykochemicznymi, jak np. próg uszkodzenia termicznego i optycznego, oporność na warunki atmosferyczne, powinowactwo elektronowe, potencjał jonizacji.

Odpowiednie wartości każdego z wyżej wymienionych parametrów są podstawowymi wymaganiami materiałowymi, charakterystycznymi dla każdego rodzaju urządzeń, dlatego ich znajomość i możliwość modyfikacji są niezwykle istotne dla wytwarzania poprawnie i długo działających urządzeń optoelektronicznych.

Jednym z najistotniejszych czynników, jakie determinują właściwości półprzewodnikowych materiałów polimerowych jest topologia pojedynczej makrocząsteczki. Kopolimery szczepione przeważnie cechują się dużą niejednorodnością struktury oraz składu, co wpływa na ich właściwości [17]. Kopolimery szczepione zawierające w swojej strukturze łańcuchy przewodzące są obiecującą klasą materiałów w inżynierii materiałowej oraz optoelektronice.

Poli(3-heksylotiofen), (P3HT) – makrocząsteczka, wykorzystywana w syntezie kopolimerów szczepionych w prezentowanych pracach jest znanym, dobrze poznanym i szeroko stosowanym polimerem przewodzącym. Jednym z problemów, z jakim borykają się naukowcy przy tworzeniu materiałów na bazie P3HT jest jego skłonność do aglomeracji. Aglomeraty tworzą się poprzez oddziaływania $\pi - \pi$ pomiędzy sąsiadującymi przestrzennie segmentami łańcuchów P3HT.

W niniejszym cyklu prac udowodniono, iż poprzez szczepienie P3HT z odpowiednim komonomerem można zminimalizować efekt tych oddziaływań i przez to poprawić wydajność kwantową polimeru. Ponadto, polimery szczepione niejednokrotnie wykazują lepszą stabilność termiczną oraz większą ruchliwość nośników ładunku, w porównaniu z liniowym P3HT [18]

Opis osiągnięcia naukowego

Moim osiągnięciem naukowym przedstawionym w niniejszym opisie są badania nad wpływem zależności „struktura – funkcja” kopolimerów przewodzących. Prowadzone przeze mnie badania dotyczyły wpływu zależności stopnia uporządkowania i dodatku czynnika nieprzewodzącego na właściwości spektroelektrochemiczne uzyskanego materiału pod kątem zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych oraz sensorach gazów.

W roku 2005 nawiązałam współpracę z zespołem profesora Pustelnego, który poszukiwał nowych materiałów receptorowych do optoelektronicznych i mikroelektronicznych czujników gazów, w szczególności do wykrywania tlenków azotu (NO_x). Materiał receptorowy w sensorach, których mechanizm działania wykorzystuje reakcję chemiczną, jest to związek chemiczny, który w kontakcie z analitem zmienia w sposób ilościowy swoje własności optyczne lub elektryczne. Zwróciłam uwagę, iż idealnymi kandydatami do takich zastosowań mogą być polimery

przewodzące, które w kontakcie z utleniającymi gazami jakimi są tlenki azotu będą ulegały procesowi domieszkowania powodując jednoczesną zmianę przewodnictwa oraz barwy polimeru. Początkowo do badań została wytypowana polianilina (PANI) z uwagi na łatwość jej domieszkowania w wyniku reakcji kwasowo-zasadowej. Niestety, polimer ten wykazywał niską selektywność w wykrywaniu gazów a same sensory szybko ulegały dezaktywacji w wyniku kontaktu z wilgocią oraz z tlenem obecnym w powietrzu. Kolejnym wyzwaniem technologicznym było zapewnienie powtarzalnego nanoszenia cienkich warstw sensorowych; napotkane trudności związane są ze słabą rozpuszczalnością PANI. Jedyne użyteczne technologiczne warstwy udało się uzyskać metodą wylewania z roztworu N-metylopirolidonu (NMP). Zastosowanie jednak NMP z racji wysokiej temperatury wrzenia (202 °C) powodowało szereg problemów technologicznych uniemożliwiając nanoszenie powtarzalnych cienkich filmów warstw receptorowych na sensory metodą rozwirowania. Jediną dostępną techniczną metodą stało się więc nanoszenie kroplowe, które dawało niejednorodne i niepowtarzalne warstwy sensorowe. Jednocześnie, konieczne okazało się być usuwanie zaokludowanego w warstwie polimerowej NMP. Stanowiło to problem technologiczny, gdyż długotrwałe wygrzewanie gotowych sensorów (niezbędne by usunąć zaokludowany NMP), szczególnie optycznych, nieodpowiednio powodowało ich uszkodzenie. Z tego powodu zwróciłam uwagę na możliwość użycia P3HT, który jest polimerem p-przewodzącym o wysokiej stabilności termicznej i stosunkowo niskiej podatności na degradację w obecności tlenu, a jednocześnie o stosunkowo wysokiej rozpuszczalności w lotnym rozpuszczalniku organicznym – chloroformie. Powyższe parametry czynią go interesującym i łatwym w przetwarzaniu materiałem do zastosowań w sensorach gazów.

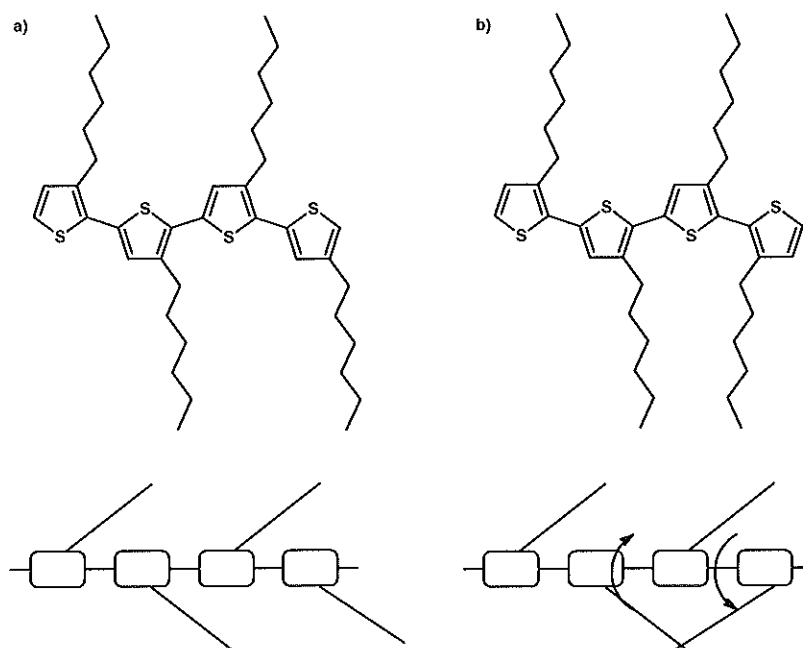
P3HT otrzymuje się przez polimeryzację monomerów zawierających podstawnik heksyloowy w pozycji C3 w pierścieniu tiofenowym. 3-Heksylo tiofen (3HT) jest cząsteczką niesymetryczną, a dla ułatwienia opisu regioregularności powstających z niego P3HT, pozycja C2 w pierścieniu nazywana jest „głową” a pozycja C5 „ogonem”. Podczas polimeryzacji możliwe jest wytworzenie trzech różnych połączeń pomiędzy sąsiadującymi jednostkami powtarzalnymi:

- „głowa-ogon” (ang. *head-to-tail*, HT) – powstaje wiązanie pomiędzy atomami węgla w pozycjach C2 i C5' łączących się pierścieni tiofenowych;
- „głowa-głowa” (ang. *head-to-head*, HH) – powstaje wiązanie pomiędzy atomami węgla C2 i C2' łączących się pierścieni;

- „ogon-ogon” (ang. *tail-to-tail*, TT) – powstaje wiązanie między atomami węgla w pozycjach C5 i C5' łączących się pierścieni.

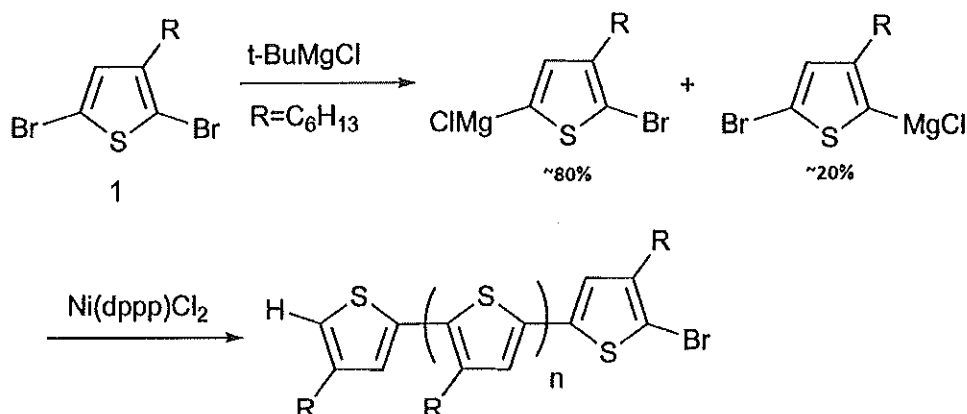
Połączenia HT definiowane są jako regioregularne, natomiast połączenia HH i TT jako nieregioregularne. Zawartość poszczególnych połączeń w łańcuchu P3HT w dużej mierze determinuje właściwości materiału, dlatego charakteryzując P3HT podawany jest stopień regioregularności wyrażający udział procentowy połączeń HT we wszystkich połączeniach w łańcuchu. P3HT o stopniu regioregularności bliskim 100% zwyczajowo określane są mianem regioregularnych (rrP3HT), a produkty syntez przebiegających ze słabą kontrolą regiochemiczną, o stopniu regioregularności 50-88%, mianem nieregioregularnych (nrP3HT).

W P3HT, podobnie jak w politiofenie, pierścienie tiofenowe przyjmują konformację *trans*, dążąc do koplarnego ułożenia merów. Połączenia typu HT pozwalają na zachowanie płaskiej struktury łańcucha politiofenu, ponieważ nie powodują stłoczenia przestrzennego podstawników alkilowych. W miejscu połączenia HH grupy alkilowe skierowane ku sobie tworzą zawadę steryczną i silnie się odpychają. W rezultacie łańcuch główny polimeru ulega skręceniu, aby zmniejszyć stłoczenie podstawników, a im większy podstawnik, tym większy kąt skręcenia. Skręcenie łańcucha skutkuje utrudnionym nakładaniem się orbitali, skróceniem sprzężenia wzdłuż cząsteczki i zmniejszeniem przewodnictwa. Ponadto deformacja cząsteczek utrudnia wytworzenie w polimerze struktur cechujących się uporządkowaniem dalekiego zasięgu w stanie stałym (rysunek 1).



Rys. 1. Deformacja łańcucha głównego P3HT: a) połączenia HT warunkują płaską strukturę,
b) połączenie HH tworzy defekt w wyniku skrzywienia łańcucha

nrP3HT można otrzymać w wyniku polimeryzacji elektrochemicznej lub innej reakcji polimeryzacji, w której dochodzi do utlenienia heksylotiofenu. Polimer regioregularny można uzyskać między innymi z wykorzystaniem procesu metatezy Grignarda (GRIM, z ang. *Grignard metathesis*) [19]. Syntezę taką przeprowadza się w warunkach pokojowych i składa się ona z dwóch zasadniczych etapów (rysunek 2). W pierwszym z nich, metatezie, monomer (2,5-dibromo-3-heksylotiofen) poddaje się reakcji ze związkiem Grignarda (na przykład chlorkiem tert-butyłomagnezu, *t*-BuMgCl), w celu wytworzenia mieszanki regioizomerów: 2-bromo-5-bromomagnezo-3-alkilotiofenu i 2-bromomagnezo-5-bromo-3-alkilotiofenu. Stosunek powstałych produktów wynosi 80:20. W drugim etapie, pod wpływem katalizatora niklowego, chlorku {1,3-bis(difenylofosfino)propan}niklu(II), (Ni(dppp)Cl₂), dochodzi do polimeryzacji koordynacyjnej powstałych regioizomerów. Wzrost łańcucha polimeru przebiega zgodnie z mechanizmem krzyżowego sprzężenia Kumady i można wyróżnić w nim trzy główne fazy: 1 – utleniająca addycja halogenku arylu do katalizatora niklowego; 2 – utworzenie diorganometalicznego kompleksu niklu poprzez transmetalację pomiędzy kompleksem katalizatora i reaktywnym związkiem Grignarda; 3 – redukująca eliminacja ze sprzężeniem pierścieni tiofenowych.



Rys. 2. Polimeryzacja P3HT metodą GRIM [20]

Ze względu na to, że reakcja polimeryzacji z użyciem katalizatora niklowego przebiega według mechanizmu łańcuchowego (świadczy o tym liniowa zależność liczbowo średniej masy cząsteczkowej polimeru od stopnia konwersji), po redukującej eliminacji ulega szybkiej utleniającej addycji do zasocjowanej z nim cząsteczki katalizatora z utworzeniem związku organometalicznego. W kolejnym kroku monomer przyłącza się do katalizatora w reakcji transmetalacji. Wzrost łańcucha polimeru następuje przez insercję połączonego z katalizatorem monomeru. [21].

W efekcie, poprzez dobór ścieżki syntezy i mechanizmu reakcji polimeryzacji, możliwe jest otrzymanie produktu regioregularnego, o dużym stopniu uporządkowania i dobrych właściwościach spektroelektrochemicznych oraz elektrycznych, wysokiej kruchości, słabej błonotwórczości oraz niskiej wytrzymałości mechanicznej bądź też nrP3HT, cechującego się wysoką wytrzymałością mechaniczną, wybitnie dobrą błonotwórczością i pogorszonymi właściwościami spektroelektrochemicznymi i elektrycznymi. Ze względu na dobrą błonotwórczość i niską cenę, lepszym kandydatem do wytwarzania warstw receptorowych wydaje się być nrP3HT. Przesłanką przemawiającą za wyborem polimeru regioregularnego jest jego lepsze przewodnictwo elektryczne, co w procesie kontaktu z gazem utleniającym, jakim jest tlenek azotu (IV), gwarantowałoby większą odpowiedź sensora.

Wykonano rezystancyjne sensory, w których warstwę receptorową stanowił rrP3HT albo nrP3HT, uzyskane w powyżej opisany sposób. Nanoszenie warstw odbywało się metodą rozwirowania z roztworu polimeru w dichlorometanie. Przeprowadzone analizy metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) wykazały, iż dla obu polimerów uzyskano gładkie, cienkie

filmy o RMS (ang. Root Mean Square, miara różnic w lokalnej wysokości warstwy polimerowej względem igły mikroskopu) odpowiednio 3.4 (dla nrP3HT) oraz 6.7 (dla rrP3HT). Zgodnie z oczekiwaniami filmy rrP3HT cechowały się większą chropowatością.

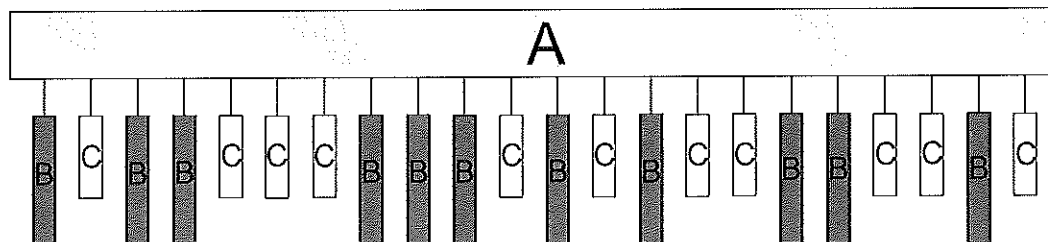
Wstępne badania w układzie sensorów rezystancyjnych wykazały, iż prototypowe czujniki wykazują dobrą odpowiedź i są w stanie wykrywać rzetelnie 5 ppm NO₂ w temperaturze pokojowej. Niestety, czasy zaniku odpowiedzi sensorów po odjęciu wykrywanej substancji (tzw. czasy odtruwania) były bardzo długie. Zdecydowano się więc na podniesienie temperatury pracy sensorów do 50 °C. Interakcja NO₂ z P3HT we wszystkich przypadkach, powodowała spadek ich rezystancji (typowa reakcja organicznego półprzewodnika typu p na gazy utleniające). Aby porównać wyniki ze wszystkich sensorów, wyznaczono odpowiedź urządzenia. Parametr ten został zdefiniowany jako stosunek oporu bazowego (opór sensora rejestrowany w gazie nośnym), R_A do oporu po poddaniu sensora działaniu gazu (opór sensora rejestrowany w NO₂), R_G, zgodnie z Równaniem 1:

$$\text{Odpowiedź} = R_A/R_G. \quad (1)$$

Szczegółowe wyniki tych badań przedstawiono w publikacji **H1**. Odpowiedź wytworzonych sensorów zależała od regioregularności wykorzystanego polimeru. rrP3HT wykazywał oporność o trzy rzędy wielkości niższą od polimeru nieregularnego w tych samych warunkach. Odpowiedź sensora na 5 ppm NO₂ była wyższa dla nrP3HT (≈5) niż dla rrP3HT (≈1), jednakże długoterminowa stabilność oraz szybkość odpowiedzi były korzystniejsze w przypadku prototypowych sensorów wykorzystujących rrP3HT. Przeprowadzono więc dokładną charakterystykę obu materiałów szczególnie, iż rozpatrywano możliwość nanoszenia warstw receptorowych metodą elektrodpozycji z roztworu. Elektrodpozycja warstw sensorowych w przypadku rrP3HT niosłaby za sobą dodatkową korzyść związaną z możliwością kontroli stopnia domieszkowania uzyskanych warstw. Szczegółowo badania te opisano w publikacji **H2**.

Przeprowadzone eksperymenty ujawniły, że oba typy P3HT zachowują się skrajnie różnie przy zastosowaniu bodźców elektrochemicznych: nrP3HT łatwo wytrąca się na elektrodzie wskutek jego utleniania, zachodzącego już przy nieznacznie dodatnich potencjałach elektrody pracującej, podczas gdy wytrącanie rrP3HT zachodzi w znacznie mniejszym stopniu, nawet przy zastosowaniu wyższych potencjałów elektrody pracującej. Oba polimery w badaniach

Rozwiązaniem powyższych problemów było zaprojektowanie i zsyntezowanie metodą „szczepienia do” (ang. grafting onto) nowej makrocząsteczki grzebieniowej, złożonej ze rdzenia polimetylohydrosiloksanu (PMHS) i przyłączonych do niego, dobrze zdefiniowanych łańcuchów P3HT. Pozostałe, nieprzereagowane jednostki powtarzalne, zawierające wiązanie Si-H mogą być w kolejnym etapie syntezy uzupełnione innymi podstawnikami (wysoko lub nisko cząsteczkowymi), które mogą pełnić rolę modyfikatora własności mechanicznych, elektrycznych i spektroelektrochemicznych kopolimeru (np. polielektrolitów, plastyfikatorów wewnętrznych, łańcuchów innych polimerów skoniugowanych). Taka multi-funkcyjna architektura opracowanych kopolimerów grzebieniowych pozwala na uzyskiwanie jednoskładnikowych układów, które można będzie dopasować do szerokiego zestawu wymagań materiałowych stawianych materiałom stosowanym obecnie w elektronice organicznej. Materiały te, w porównaniu z blendami, wyróżniają się ujednoliceniem oraz stabilnością układu. Gwarantują one właściwe „wymieszanie” wszystkich rodzajów grup funkcyjnych, co z kolei pozwala na uniknięcie miejscowego zagęszczenia jednego ze składników. Schemat ideowy struktury takiej makrocząsteczki przedstawiono na rysunku 4



Rys. 4. Schematyczna budowa nowej makrocząsteczki szczotkowej: A - łańcuch główny z polimetylosiloksanu, B – P3HT C - łańcuch polieteru [H4].

Układ został wybrany nieprzypadkowo. Rdzeń układu – łańcuch polisiloksanowy – znany jest ze skłonności do samoorganizacji, występującej zarówno pomiędzy poszczególnymi łańcuchami polimeru, jak i pomiędzy polimerem a podłożami wykonanymi z materiałów takich jak szkło czy krzemionka [24,25]. Efekty te udokumentowano nawet dla cząsteczek, w których fragmenty siloksanowe stanowią tylko niewielki ułamek struktury polimeru [26]. Rdzeń siloksanowy korzystnie wpływa też na elastyczność samego kopolimeru [27], a sam reagent jest niedrogi i handlowo dostępny w szerokiej gamie produktów różniących się ciężarem cząsteczkowym i funkcjonalnością (zawartością reaktywnych grup Si-H). P3HT jest materiałem elektroaktywnym

zaś poli(glikol etylenowy) (PEG) stanowi zarówno polielektrolit jak i wewnętrzny plastifikator, poprawiający mechaniczne właściwości kopolimeru.

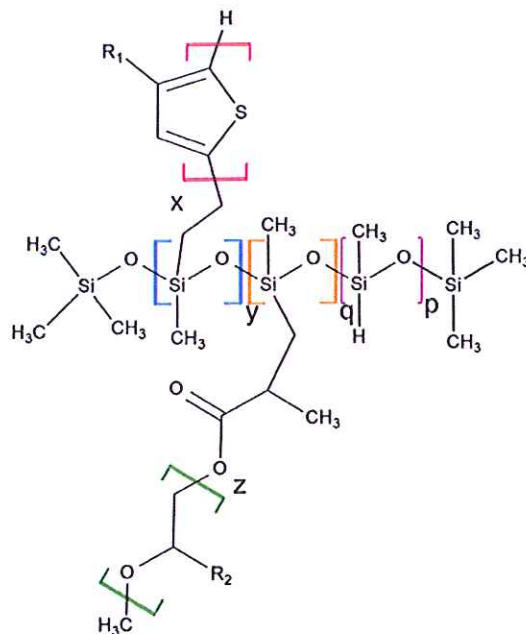
Ogólną strukturę proponowanej makrocząsteczki z p-domieszkowalnym rrP3HT oraz PEG, spełniającym rolę polielektrolitu, przedstawia rysunek 5.

Zaproponowana metoda syntezy pozwala na modyfikację właściwości nowej makrocząsteczki poprzez zmianę długości łańcucha polisiloksanowego ($y+q+p$), zmianę gęstości szczeplenia zarówno polimeru przewodzącego (stosunek y do $q+p$) jak i łańcucha polieterowego (stosunek q do $y+p$), długości łańcuchów P3HT (x) oraz długości łańcuchów polieterowych (z). Metoda otrzymywania jak i sama architektura polimeru uzyskały ochronę patentową [H4].

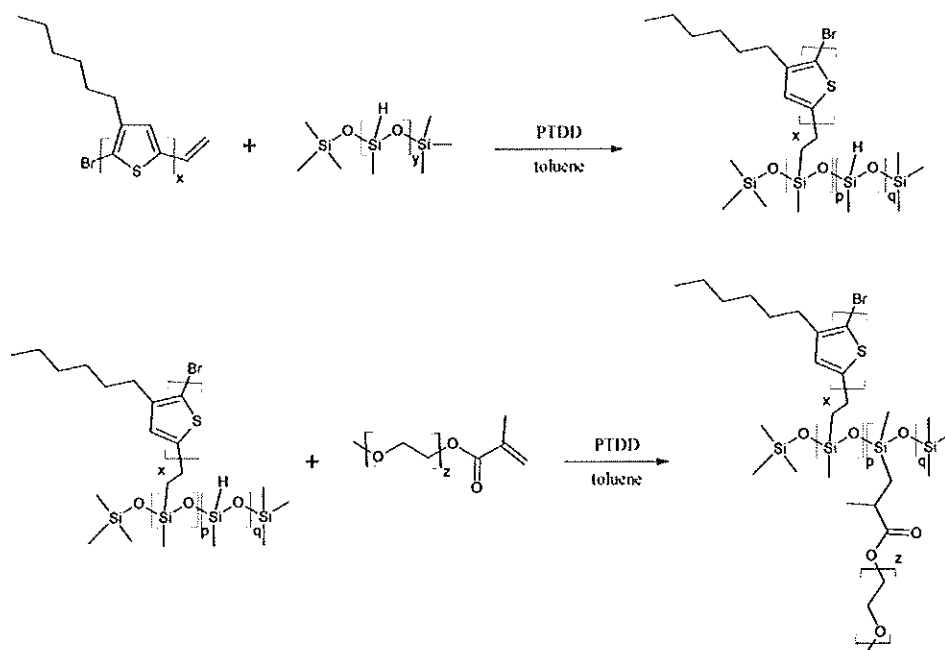
Szczegółowy opis syntezy kopolimeru szczotkowego został przedstawiony w publikacji

[H6]. Pierwszym etapem jest synteza rrP3HT zakończonego grupami winylowymi, zdolnymi do reakcji z grupą wodorosilokasnową, metodą GRIM. Uzyskany rrP3HT następnie rozdzielono na frakcje o mniejszej (rrP3HTvin_H) i większej (rrP3HTvin_CH) masie molowej, na drodze ekstrakcji w aparacie Soxhleta, kolejno w heksanie i w chloroformie,.

Kopolimeryzację poprzez reakcję hydrosililowania prowadzono przyjazną dla środowiska metodą jednonaczyniową w warunkach bezwodnych i beztlenowych. Polega ona na podawaniu PHMS do mieszaniny reakcyjnej zawierającej rozpuszczony rrP3HTvin. Po reakcji do mieszaniny dodawano w dużym nadmiarze kolejny makromonomer, który wysycza pozostałe, dostępne sterycznie, grupy Si-H, np. metakrylan eteru metylowego poli(glikolu etylenowego). Schemat tej reakcji przedstawiono na rysunku 6.



Rys.5 Przykładowa makrocząsteczka szczotkowa zawierająca polimer p-domieszkowalny polimetylosiloksan-graft-poli-3-heksylotiofen-graft-polieter [H4]



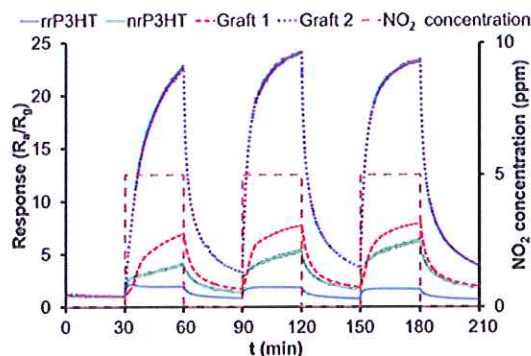
Rys. 6. Metoda otrzymywania kopolimerów polimetylosiloksan-*graft*-poli-3-heksylotiofen-*graft*-polieter [H6].

Strukturę otrzymanych makromonomerów oraz kopolimerów potwierdzono przez porównanie widm produktów i substratów technikami $^1\text{H-NMR}$, spektroskopii w podczerwieni oraz chromatografii żelowej. Szczegółowe analizy spektroskopowe potwierdzające budowę uzyskanych polimerów są przedstawione w publikacjach **H3**, **H5**, **H6**.

W efekcie, otrzymano elastyczny materiał rozpuszczalny w chlorowanych rozpuszczalnikach, tworzący cienkie i bardzo gładkie filmy, wykazujące doskonałą adhezję do podłoża, szczególnie szklanego. Z kopolimerów wykonano sensory oraz membrany do separacji gazów.

Przeprowadzono wstępne badania prototypowych sensorów, wykonanych na bazie kopolimerów szczotkowych o różnej długości rdzenia siloksanowego $M_n \approx 390$ [g/mol] (**graft 1**) i $M_n = 1700\text{--}2300$ [g/mol] (**graft 2**) oraz gęstości szczepienia, skierowane na zbadanie zdolności wykrywania NO_2 . Rezultaty badań przedstawiono w publikacji **H1**.

Zarejestrowana odpowiedź sensora, zawierającego warstwę kopolimeru **graft 2**, na NO_2 , którego stężenie w gazie nośnym (azocie) wynosiło 5 ppm, wyniosła ≈ 23 i jest porównywalna (lub wyższa) z odpowiedziami uzyskiwanymi dla czujników o podobnej konstrukcji, wykorzystujących blendy polimerów przewodzących w podobnych warunkach [28–30], oraz znacznie przewyższająca odpowiedzi niskotemperaturowe rejestrowane przez sensory oparte o półprzewodzące tlenki metalów (odpowiedź ≈ 5) (rysunek 7).



Rys.7. Odpowiedź sensora na powtarzające wystawienie go na działanie NO_2 , ($T = 50^\circ\text{C}$, wilgotność względna = 6%) [H1]

Wykorzystując kopolimer oznaczony symbolem **graft 2**, wykonano także sensor działający w oparciu o zjawisko powierzchniowego rezonansu plazmonów (SPR), gdzie także rejestrowano duże zmiany właściwości optycznych w kontakcie sensora z analitem. Obie grupy sensorów (rezystancyjne oraz SPR), w których zastosowano kopolimery szczotkowe, cechowały się lepszą dynamiką pracy oraz wykazywały korzystną, niższą optymalną temperaturę pracy w porównaniu do opisywanych w literaturze materiałów [31,32].

W dalszym toku badań prowadzono prace nad optymalizacją materiału w kierunku wykrywania NO_2 . Do badań, wykorzystano otrzymaną serię kopolimerów zawierających PEG (PEGSil) i dodec-1-en (DodecSil), w dwóch wariantach, a mianowicie frakcje z krótszymi (frakcja heksanowa, oznaczona symbolem -H) i dłuższymi (frakcja chloroformowa, oznaczona symbolem -CH) łańcuchami bocznymi P3HT. Jako nieprzewodzące komonomery, wybrano PEG oraz dodec-1-en. Wyboru dokonano w celu oceny wpływu polarności przyszczepionych podstawników na właściwości uzyskiwanych kopolimerów szczepionych. PEG poprawia zarówno transfer gazów jak i odprowadzanie ładunku w membranach sensorowych, a także polepsza ich własności mechaniczne. W ten sposób PEG stanowił składnik poprawiający właściwości sensorowe, podczas gdy niepolarne podstawniki dodec-1-yłowe spełniają tylko funkcję wewnętrznego plastyfikatora i nie jest spodziewana ich interakcja z analitem. Na bazie tych kopolimerów wykonano rezystancyjne sensory i przeprowadzono badania ich odpowiedzi na NO_2 , w zakresie stężeń 1–20 ppm. Pomiarów prowadzono w atmosferze azotu, w różnych temperaturach roboczych: w temperaturze pokojowej (oznaczanej dalej jako RT, 25°C), 50°C i 100°C . Wyniki wskazały, że kopolimery z bocznymi łańcuchami PEG miały wyższą odpowiedź

na NO₂ niż materiały z dodec-1-yłowymi łańcuchami bocznymi, potwierdzając przyjęte założenia. Ponadto, wyniki wskazują, że w obu przypadkach sensory wykorzystujące polimery P3HT otrzymane z frakcji heksanowej były bardziej wrażliwe na NO₂ niż w przypadku kopolimerów P3HT z frakcji chloroformowej. Najwyższą odpowiedź (1330% w RT i 1980% w 100 °C) na 1 ppm NO₂ pośród badanych kopolimerów szczepionych zarejestrowano dla sensora wykorzystującego warstwę PEGSil H. Obliczona dolna granica wykrywalności NO₂ przez ten prototypowy sensor jest niższa niż 300 ppb NO₂ w 100°C. Wskazuje to na możliwość komercyjnego zastosowania kopolimerów szczepionych P3HT do wykrywania niskich stężeń NO₂ w temperaturze pokojowej. Szczegółowe wyniki badań przedstawione są w publikacji **H3**.

W toku dalszych prac badawczych udokumentowano również, iż membrany wykonane z tych materiałów wykazują selektywną zdolność do separacji gazów w układzie azot-tlen. Należy jednak jeszcze przeprowadzić szereg modyfikacji, gdyż istotnym będzie zwiększenie odporności mechanicznej uzyskanych membran (publikacja **H4**).

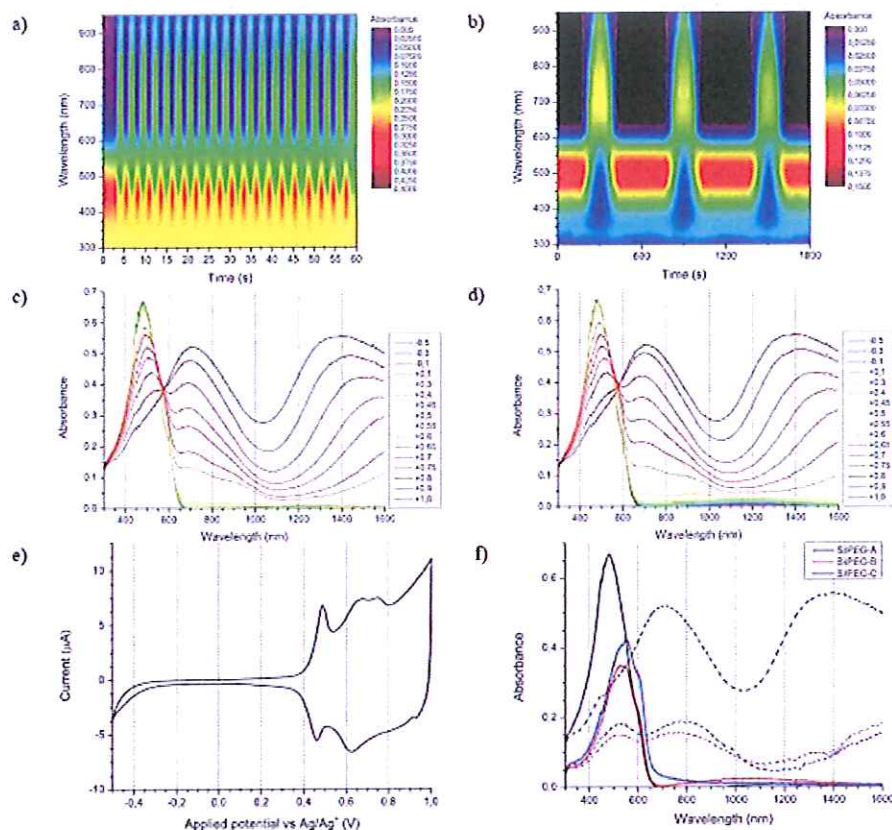
Przedstawiono także, że kopolimery szczepione otrzymane zgodnie z zaproponowaną strukturą makrocząsteczki, pozwalającą na molekularne rozcieńczenie P3HT w matrycy polimeru, są materiałami o korzystnych właściwościach pod kątem zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych. W tym celu zsyntezowano kolejną serię polimerów, którą przebadano pod kątem zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych. Dokładny skład otrzymanych polimerów przedstawiono w Tabeli 1 zaczerpniętej z publikacji **H6**.

Tab. 1. Skład kopolimerów [H6]

	P3HT-Sil-PEG1	P3HT-Sil-PEG2	P3HT-Sil-PEG3	P3HT-Sil
Siloksan Mn	390	390	1,700-3,200	390
Frakcja P3HT (Mn metodą GPC)	heksan (4,000)	chloroform (10,000)	chloroform (10,000)	chloroform (10,000)
badana frakcja P3HT	heksan	chloroform	chloroform	chloroform
PEG makromonomer	tak	Tak	tak	nie
Stosunek jednostek tiofenu do łańcuchów PEG	112.6	1381.3	2.1	-
Liczba łańcuchów P3HT na łańcuch polisiloksanu	12	46	114	14

W toku przeprowadzonych badań zaobserwowano, iż zsyntetyzowane układy P3HT-Sil-PEG i P3HT-Sil zachowywały elektroaktywność i stabilność ich układu macierzystego, czyli rrP3HT. Wiadomo, że rrP3HT ma skłonności do tworzenia lameli w wyniku oddziaływań $\pi - \pi$ między poszczególnymi łańcuchami. Dzięki takim interakcjom, ładunek generowany na jednym łańcuchu polimeru może zostać przeniesiony nie tylko wzdłuż w łańcucha polimeru, ale także na sąsiednie łańcuchy, dodatkowo stabilizując nośnik ładunku i promując jego delokalizację. To z kolei czyni polimer bardziej podatnym na utlenianie i p-domieszkowanie w kontakcie z tlenem. Poprzez szczepienie łańcuchów P3HT na rusztowaniu polisiloksanowym, utrudniono oddziaływania $\pi - \pi$ między poszczególnymi łańcuchami, zmniejszając ich zdolność do organizowania się w lamele. Poskutkowało to nieznacznie podwyższonymi przerwami pasmowymi kopolimerów w stosunku do P3HT. Jednocześnie, niższy stopień uporządkowania łańcuchów polimerowych w warstwie spowodował zwiększenie odporności na nieodwracalne p-domieszkowanie w kontakcie z tlenem obecnym w powietrzu (manifestujące się jako występowanie zauważalnej przewodności w foliach kopolimerowych przed ich obróbką elektrochemiczną). Odporność ta wydaje się być dalej zwiększana przez włączenie niesprzężonych łańcuchów PEG w strukturę kopolimeru. Łańcuchy te w obecności jonów, np. wytwarzanych w wyniku dysocjacji elektrolitu podstawowego wykorzystywanego w badaniach elektrochemicznych, działają również jako polielektrolit, przypuszczalnie wspomagając tworzenie „ścieżek przewodzenia” w warstwie kopolimeru. Proces ten jest prawdopodobnie źródłem zmian w warstwach polimerowych zachodzących po cyklicznym przemiataniu warstw kopolimeru, naniesionych na elektrodę pracującą, potencjałem przy wolnej częstotliwości skanowania (0,005 V / s). Częściowo ze względu na ten charakter PEG, szczepione kopolimery wykazują lepszą odwracalność stanu domieszkowania niż ich macierzysty polimer P3HT.

Spektroelektrochemiczne rozpoznanie właściwości uzyskanych „szczotek polimerowych” (SilPEG) ujawniły iż “molekularne rozcieńczenie” łańcuchów P3HT za pomocą PEG daje układy cechujące się doskonałą odwracalnością procesu domieszkowania, wykazujące stabilność właściwości (rysunek 8 a,b). Konsekwencją tego jest brak histerezy stopnia domieszkowania, nawet podczas pomiarów prowadzonych w trybie schodkowego przykładania zmiennego potencjału (rysunek 8 c,d). Zmieniając stosunki reagentów w mieszaninie reakcyjnej możliwe było regulowanie właściwości związków klasy SilPEG w zaskakująco szerokim zakresie (rysunek 8 e) , potwierdzając zasadność postulowanego rozwiązania.



Rys.8. Czasowo rozdzielcza spektroskopie UV-Vis filmów SilPeG w trakcie: a) przełączania potencjału w zakresie $-0,5 \text{ V} \div +1,0 \text{ V}$; b) przemiatanie potencjałem w zakresie $-0,5 \div +1,0 \text{ V}$. Widma zarejestrowane w wybranych potencjałach podczas: c) p-domieszkowania; d) p-oddymieszkowania filmu SilPEG. e) odpowiedź elektrochemiczna folii SilPEG; f) widma UV-Vis-NIR folii polimerowych SilPEG w stanie niedomieszkowanym (linia ciągła) i stanie domieszkowany (linia przerywana) [H6].

Kopolimery te wykazują również, w początkowym stanie niedomieszkowanym, niższe przewodnictwo niż P3HT, dzięki czemu możemy oczekiwać, że będą mniej podatne na nieodwracalne utlenianie (p-domieszkowanie) podczas przygotowywania i przechowywania. Znajduje to również odzwierciedlenie w ogromnej poprawie stosunku wartości przewodnictwa obserwowanej dla polimeru domieszkowanego do wartości przewodnictwa obserwowanej dla polimeru niedomieszkowanego. Włączenie polisiloksanu do struktury kopolimeru wydaje się mieć wpływ na jego właściwości samoorganizacyjne, zwiększając wielkość efektów związanych ze zmianami konformacji łańcuchów w ciele stałym. Wykonano też pierwsze testy omawianego kopolimeru szczotkowego pod kątem aplikacji w prototypowym urządzeniu OPV. W tym celu zbudowano i przetestowano ogniwo słoneczne o architekturze heterozłącza w masie (typu BHJ),

w którym zastosowano opracowany kopolimer jako materiał p-przewodzący, uzyskując wydajność do 2,46% bez przeprowadzania procesu optymalizacji składu warstwy aktywnej ogniwa.

W dalszych pracach skupiono się nad badaniami dotyczącymi rozpoznania wpływu wprowadzenia do struktury kopolimeru nieprzewodzącego makromonomeru. Zsyntezowana została więc kolejna seria polimerów zawierających w swoim składzie kilka rodzajów PEG, różniących się masą cząsteczkową i grupami końcowymi, co pozwoliło rzetelnie zbadać wpływ niesprężonych łańcuchów PEG na odpowiedzi spektroeletrochemiczne zawierających je kopolimerów oraz parametry pracy ogniw zawierających te kopolimery. Dokładny skład kopolimerów przedstawiono w tabeli 2 zaczerpniętej z publikacji **H5**. Wyniki tych badań oraz analizy spektroskopowe potwierdzające ich strukturę znajdują się w publikacji **H5**.

Tab. 2. Skład kopolimerów przewidzianych do zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych [H5].

Kopolimer	Skład	Makromonomer PEG	M_n i $\bar{M}_w$ metodą SEC
SilPEG 1.1	P3HTvin, poli(wodorometylosiloksan) $M_n \sim 390$ g/mol, MetakrylanPEG	$M_n \sim 300$ g/mol Zakończony grupą metylową	$M_n = 15\ 000$ g/mol $\bar{M}_w = 1,68$
SilPEG 1.2		$M_n \sim 500$ g/mol Zakończony grupą metylową	$M_n = 19\ 000$ g/mol $\bar{M}_w = 1,75$
SilPEG 1.3		$M_n \sim 950$ g/mol Zakończony grupą metylową	$M_n = 17\ 000$ g/mol $\bar{M}_w = 1,49$
SilPEG 1.4		$M_n \sim 500$ g/mol Zakończony grupą hydroksylową	$M_n = 16\ 000$ g/mol $\bar{M}_w = 1,65$

Ogniwa słoneczne BHJ oparte na SilPEG 1.3 wykazały wydajności do 2,11%. Jest to obiecujący wynik, pokazujący, że zastosowanie kopolimerów siloksanu i PEG pozwala na stworzenie układów, w których można obniżyć zawartość P3HT, przy jednoczesnym zachowaniu właściwości fotowoltaicznych. Silny wpływ dodatku do struktury kopolimeru PEG na badane właściwości wskazuje, że właściwy dobór składników kopolimeru jest krytyczny. Warte podkreślenia jest to, iż wydajności na poziomie 2,11% były jednymi z najwyższych spośród urządzeń opartych na pochodnych P3HT, przy użyciu łańcuchów P3HT o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej ($M_n \leq 12$ kDa), które były szczepione na łańcuchu polisiloksanowym. Jest to kolejną zaletą zaproponowanej struktury badanych polimerów, w której pokazano, iż frakcja

P3HT o niższej masie cząsteczkowej może być użyta do szczepienia, dając materiał porównywalny do tych wykorzystujących wysokocząsteczkowy P3HT.

Doskonała adhezja do szkła, łatwość nanoszenia cienkich warstw oraz brak histerezy stopnia domieszkowania podczas domieszkowania i oddomieszkowania zainspirowała nas do poszukiwania możliwości wykorzystania opracowanych szczotek polimerowych w oknach elektrochromowych. W tym zakresie, szczególnie popularnym i, w moim odczuciu, najbardziej perspektywicznym kierunkiem jest opracowywanie okien elektrochromowych, które mogą być przełączane elektrycznie pomiędzy stanem bezbarwnym (transmisyjnym), a czarnym. Efektem wstępnego rozpoznania struktur polimerów i kopolimerów stosowanych w tym zakresie jest publikacja [H7], będąca przeglądem literaturowym materiałów oraz konstrukcji obecnie stosowanych urządzeń, a także praktycznego znaczenia tych urządzeń (m.in. ograniczenie zużycia energii na klimatyzację budynków) [33].

W kręgu zainteresowań badawczych związanych z kopolimerami przewodzącymi znalazła się również polimeryzacja elektrochemiczna, przedstawiana w literaturze jako prosta i skuteczna metoda uzyskiwania skomplikowanych kopolimerów. Do badań wybrano indol (In), karbazol (Cz) i fluoren (Fl), które zostały z powodzeniem polimeryzowane elektrochemicznie, a struktury chemiczne uzyskanych polimerów potwierdzono za pomocą pomiarów spektroskopowych. W celu poprawienia ich rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych, podjęto próbę ich elektrochemicznej kopolimeryzacji z 3HT. We wszystkich przypadkach, na elektrodzie pracującej pomyślnie udawało się wytworzyć warstwy polimerowe. Polimeryzację elektrochemiczną prowadzono dla szeregu stosunków stężeń komonomerów. W każdym przypadku uzyskano cienkie folie o nieco różnych odpowiedziach elektrochemicznych. W literaturze takie odpowiedzi są zwykle interpretowane jako potwierdzenie pomyślnego przebiegu reakcji kopolimeryzacji. Dokładne badania metodami spektroskopii FTIR i Ramana, jak również późniejsze testy rozpuszczalności, wykazały, że żadna z otrzymanych warstw nie była zbudowana z kopolimerów liniowych, wbrew temu co jest opisane w literaturze. W przypadku reakcji In oraz Cz z 3HT, na elektrodzie powstawały odpowiednie homopolimery (poliindol i polikarbazol), których jednostki powtarzalne w pewnym stopniu były elektrochemicznie modyfikowane, poprzez szczepienie jednostek 3HT (w postaci monomerów lub dimerów) do aromatycznych atomów azotu obecnych w jednostkach powtarzalnych poliindolu i polikarbazolu. Mimo, iż nie można było określić gęstości szczepienia podstawników 3HT, nie było dowodów, zarówno spektroskopowych, jak i

elektrochemicznych, na polimeryzację czy nawet oligomeryzację 3HT. In-3HT oraz Cz-3HT nie wykazywały wykrywalnej rozpuszczalności w chloroformie lub dichlorometanie, co wskazuje na stosunkowo niski udział szczepionych jednostek HT w ich strukturze, natomiast filmy FI-HT wykazywały pewną rozpuszczalność w chloroformie, a na elektrodzie pozostawiały śladowe ilości czarnego osadu. Początkowo uważano, że udało się uzyskać rozpuszczalny kopolimer jednak badania spektroskopowe rozpuszczonego filmu zidentyfikowały go jak P3HT, zaś osad pozostały na elektrodzie zidentyfikowano jako polifluoren. Zatem, w wyniku polimeryzacji elektrochemicznej mieszaniny 3HT i FI, otrzymano blendę homopolimerów, a nie spodziewany na gruncie doniesień literaturowych kopolimer. Wyniki tych badań przedstawiono w publikacji **H8**.

Prace nad elektropolimeryzacją wyżej omawianych związków wykazały, iż może być to bardzo prosta i opłacalna ekonomicznie metoda nanoszenia in-situ receptorowej warstwy polimerowej na rezystancyjne sensory gazów. Dodatkowym atutem tej metody jest powtarzalność uzyskanych warstw, łatwa kontrola grubości oraz uniknięcie pracy z rozpuszczalnikami organicznymi. W toku badań literaturowych dotyczących elektrokopolimeryzacji została zwrócona uwaga na prace dotyczące polikarbazolu (PCz) gdzie polimer ten przedstawiano jako potencjalny materiał do chemicznego magazynowania wodoru, wykazując, iż w obecności katalizatora zarówno monomer, jak i polimer mogą ulegać odwracalnemu uwodornieniu [34–36]. Reakcja uwodornienia powoduje przerwanie sprzężenia w polimerze, co skutkuje wzrostem jego rezystancji. Stąd też powstała idea stworzenia rezystancyjnego czujnika wodoru, w którym materiał receptorowy będzie stanowił PCz. W naszym laboratorium stworzono takie czujniki. Wstępne wyniki badań, przedstawione w pracy **H9**, wykazały, że czujniki oparte na PCz są wrażliwe na gazowy wodór w zakresie stężeń 1–4% w powietrzu, w temperaturze pokojowej (stężenia bliskie i równe granicy wybuchowości wodoru – 4% w powietrzu). Uzyskane sensory wykazywały zarówno stosunkowo wysokie odpowiedzi (ok. 280% dla 1% H₂), jak i szybkie czasy odpowiedzi i powrotu (dla 1% H₂ odpowiednio od 5 s do 32 s). Badanie struktur PCz na elektrodach Pt i Au pokazały, że zastosowanie elektrod Pt jest kluczowe dla występowania odpowiedzi na obecność wodoru. Na podstawie obserwacji eksperymentalnych zaproponowano mechanizm wykrywania oparty na odwracalnym uwodornieniu PCz, mający wyjaśnić zasadę działania czujnika. Sam zaś czujnik jest przedstawiony do uzyskania ochrony patentowej [37].

Dalsze plany badawcze

Zagadnienia dotyczące syntezy i optymalizacji polimerów przewodzących są perspektywicznym zagadnieniem badawczym szczególnie, iż fotowoltaika stanowi najbardziej akceptowalne przez społeczeństwo odnawialne źródło energii, natomiast optoelektronika organiczna, dzięki swej wysokiej wydajności energetycznej, pozwala znacząco zmniejszyć zużycie energii w wielu dziedzinach. W dalszych etapach mojej pracy naukowej planuję kontynuację badań nad kopolimerami szczepionymi. Planuję wykonanie syntez dobrze zdefiniowanych kopolimerów szczotkowych na bazie polisiloksanu z n- oraz p-domieszkowanymi polimerami przewodzącymi o zmiennej gęstości szczepienia oraz długości łańcucha tak aby zoptymalizować ich właściwości pod kątem konkretnych zastosowań w OPV oraz OLED

Zamierzam również kontynuować współpracę z Katedrą Optoelektroniki Politechniki Śląskiej w dziedzinie materiałów receptorowych do zastosowania w ekologicznych niskotemperaturowych czujnikach gazów. Szczególnie interesującym naukowo zagadnieniem są czujniki wodoru na bazie polikarbazolu. Planuję stworzyć stanowisko badawcze, które pozwoliłoby, przy pomocy spektroskopii wibracyjnej, zaobserwować i ilościowo zbadać mechanizm oddziaływania wodoru z polikarbazolem oraz ocenić wpływ modyfikacji struktury tego polimeru na zdolność wykrywania wodoru. Wstępne badania wskazały, iż czujnik ten jest także w stanie wykrywać wodór w oleju transformatorowym. Obecnie wraz z zainteresowanym wdrożeniem partnerem przemysłowym planujemy uzyskać finansowanie dalszych badań w ramach konkursów obsługiwanych przez NCBiR.

W ramach już nawiązanej współpracy z firmą Nanopure prowadzę badania dotyczące możliwości syntezy przyjaznych dla środowiska pigmentów antykorozyjnych mającą strukturę typu core-shell zawierającą polimer przewodzący. W ramach dotychczasowej współpracy dla firmy wykonałam optymalizację procesową przemysłowego otrzymywania PANI. Obecnie, nawiązałam współpracę z dr hab. inż. Tomaszem Olszewskim z Politechniki Wrocławskiej, który będzie odpowiadał za badania odporności korozyjnej farb wykonanych na bazie pigmentów z polimerów przewodzących.

Do realizacji moich pomysłów badawczych udało mi się stworzyć załączek grupy badawczej będący efektem kierowanego przeze mnie grantu badawczego. W skład niej wchodzi dr inż.

Tomasz Jarosz, specjalizujący się w pomiarach spektroelektrochemicznych, oraz studentki studiów doktoranckich, dla których jestem jednocześnie promotorem pomocniczym ich prac badawczych a także studenci koła naukowego.

A. Stolarczyk

Literatura w tym prace będące podstawą osiągnięcia naukowego:

Prace będące podstawą osiągnięcia naukowego:

- [H1] Maciak, E.; Procek, M.; Kepska, K.; Stolarczyk, A. Study of optical and electrical properties of thin films of the conducting comb-like graft copolymer of polymethylsiloxane with poly(3-hexylthiophene) and poly(ethylene) glycol side chains for low temperature NO₂ sensing. *Thin Solid Films* **2016**, 618, doi:10.1016/j.tsf.2016.08.031.
- [H2]. Kepska, K.; Jarosz, T.; Januszkiewicz-Kaleniak, A.; Domagala, W.; Lapkowski, M.; Stolarczyk, A. Spectroelectrochemistry of poly(3-hexylthiophenes) in solution. *Chem. Pap.* **2018**, 72, 251–259, doi:10.1007/s11696-017-0277-6.
- [H3] Procek, M.; Kepska, K.; Stolarczyk, A. A study on the impact of poly(3-hexylthiophene) chain length and other applied side-chains on the NO₂sensing properties of conducting graft copolymers. *Sensors* **2018**, 18, 1–13, doi:10.3390/s18030928.
- [H4] Stolarczyk, A.; Turczyn, R.; Januszkiewicz-Kaleniak, A.; Kępska, K. The macromolecule comb-graft polymer of polydimethylsiloxane graft-conjugated polyether and a method for its preparation. *Polish patent application no. P.407784 RR10*, **2014**.
- [H5] Jarosz, T.; Gebka, K.; Kepska, K.; Lapkowski, M.; Ledwon, P.; Nitschke, P.; Stolarczyk, A. Investigation of the Effects of Non-Conjugated Co-Grafts on the Spectroelectrochemical and Photovoltaic Properties of Novel Conjugated Graft Copolymers Based on Poly(3-hexylthiophene). *Polymers*. **2018**, 10, 1064, doi:10.3390/polym10101064.
- [H6] Jarosz, T.; Kepska, K.; Ledwon, P.; Procek, M.; Domagala, W.; Stolarczyk, A. Poly(3-hexylthiophene) Grafting and Molecular Dilution: Study of a Class of Conjugated Graft Copolymers. *Polymers* **2019**, 11, 205, doi:10.3390/polym11020205.
- [H7] Jarosz, T.; Gebka, K.; Stolarczyk, A.; Domagala, W. Transparent to Black Electrochromism—The “Holy Grail” of Organic Optoelectronics. *Polymers (Basel)*. *Polymers* **2019**, 11, 273, doi:10.3390/polym11020273.
- [H8] Gebka, K.; Jarosz, T.; Stolarczyk, A. The Different Outcomes of Electrochemical Copolymerisation: 3-Hexylthiophene with Indole, Carbazole or Fluorene. *Polymers* **2019**, 11, 355, doi:10.3390/polym11020355.
- [H9] Stolarczyk, A.; Jarosz, T.; Procek, M. Room Temperature Hydrogen Gas Sensing via Reversible Hydrogenation of Electrochemically Deposited Polycarbazole on Interdigitated Pt Transducers. *Sensors* **2019**, 19, 1098, doi:10.3390/s19051098.

Pozostała literatura:

1. Katz, H. E.; Huang, J. Thin-Film Organic Electronic Devices. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 71–92, doi:10.1146/annurev-matsci-082908-145433.
2. Sirringhaus, H. 25th anniversary article: Organic field-effect transistors: The path beyond amorphous silicon. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319–1335, doi:10.1002/adma.201304346.
3. Lewis, J. Material challenge for flexible organic devices. *Mater. Today* **2006**, *9*, 38–45.
4. Logothetidis, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2008**, *152*, 96–104, doi:10.1016/j.mseb.2008.06.009.
5. Wang, C.; Wang, C.; Huang, Z.; Xu, S. Materials and Structures toward Soft Electronics. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1–49, doi:10.1002/adma.201801368.
6. Berggren, M.; Nilsson, D.; Robinson, N. D. Organic materials for printed electronics. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 3–5, doi:10.1038/nmat1817.
7. Choi, C.; Lee, Y.; Cho, K. W.; Koo, J. H.; Kim, D. H. Wearable and Implantable Soft Bioelectronics Using Two-Dimensional Materials. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 73–81, doi:10.1021/acs.accounts.8b00491.
8. Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A. Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3–24, doi:10.1021/cr900150b.
9. Xu, R. P.; Li, Y. Q.; Tang, J. X. Recent advances in flexible organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9116–9142, doi:10.1039/c6tc03230c.
10. Azzopardi, B.; Emmott, C. J. M.; Urbina, A.; Krebs, F. C.; Mutale, J.; Nelson, J. Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3741–3753, doi:10.1039/c1ee01766g.
11. Brabec, C. J.; Durrant, J. R. Solution-processed organic solar cells. *Mrs Bull.* **2008**, *33*, 680–675.
12. Lu, L.; Zheng, T.; Wu, Q.; Schneider, A. M.; Zhao, D.; Yu, L. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12666–12731, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00098.
13. Yeh, N.; Yeh, P. Organic solar cells: Their developments and potentials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *21*, 421–431, doi:10.1016/j.rser.2012.12.046.
14. Sekine, C.; Tsubata, Y.; Yamada, T.; Kitano, M.; Doi, S. Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, doi:10.1088/1468-6996/15/3/034203.
15. Facchetti, A. Semiconductors for organic transistors. *Mater. Today* **2007**, doi:10.1016/S1369-7021(07)70017-2.
16. Janata, J.; Josowicz, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 19–24, doi:10.1038/nmat768.
17. Pietrasik, J. *Szczotki polimerowe jako materiały funkcjonalne.*; Szajdzińska-Piętek, E., Ed.; 1st ed.; Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej: Łódź, 2013; Vol. 1171; ISBN 0137-4834.
18. Pang, X.; Zhao, L.; Feng, C.; Wu, R.; Ma, H.; Lin, Z. Functional copolymer brushes composed of a hydrophobic backbone and densely grafted conjugated side chains via a combination of living polymerization with click chemistry. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2025–2032, doi:10.1039/c2py21124f.
19. Jeffries-EL, M.; Sauvé, G.; McCullough, R. D. In-Situ End-Group Functionalization of

- Regioregular Poly(3-alkylthiophene) Using the Grignard Metathesis Polymerization Method. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1017–1019, doi:10.1002/adma.200400137.
20. Stefan, M. C.; Bhatt, M. P.; Sista, P.; Magurudeniya, H. D. Grignard metathesis (GRIM) polymerization for the synthesis of conjugated block copolymers containing regioregular poly(3-hexylthiophene). *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1693–1701, doi:10.1039/C1PY00453K.
21. Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers: Conjugated Polymers Processing and Applications*; 2007; ISBN 9781420043587.
22. Trznadel, M.; And, A. P.; Zagorska, M.; And, R. C.; Pielichowski, J. Effect of Molecular Weight on Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). **1998**, doi:10.1021/MA970627A.
23. Jiemsakul, T.; Jiramtongkon, K.; Asawapirom, U.; Chotsuwan, C. Investigation of P3HT electrochromic polymer films prepared by ultrasonication of polymer solutions. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 8485–8492, doi:10.1007/s10853-017-1109-3.
24. Gemmell, P. A.; Gray, G. W.; Lacey, D. Effects of Molecular Structure on the Properties of Terminally Cyano-Substituted Side Chain Liquid Crystalline Polysiloxanes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, *122*, 205–218, doi:10.1080/00268948508074754.
25. Tschierske, C. Non-conventional liquid crystals—the importance of micro-segregation for self-organisation. **1998**, *8*, 1485–1508.
26. Chemtob, A.; Ni, L.; Croutxé-Barghorn, C.; Boury, B. Ordered Hybrids from Template-Free Organosilane Self-Assembly. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 1790–1806, doi:10.1002/chem.201303070.
27. Krevelen, D. W. van (Dirk W.; Nijenhuis, K. te. *Properties of polymers : their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*; Elsevier, 2009; ISBN 9780080548197.
28. Bai, S.; Guo, J.; Sun, J.; Tang, P.; Chen, A.; Luo, R.; Li, D. Enhancement of NO₂ - Sensing Performance at Room Temperature by Graphene-Modified Polythiophene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 5788–5794, doi:10.1021/acs.iecr.6b00418.
29. Guo, X.; Kang, Y.; Yang, T.; Wang, S. Low-temperature NO₂ sensors based on polythiophene/WO₃ organic-inorganic hybrids. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2012**, *22*, 380–385, doi:10.1016/S1003-6326(11)61187-4.
30. Gaikwad, S.; Bodkhe, G.; Deshmukh, M.; Patil, H.; Rushi, A.; Shirsat, M. D.; Koinkar, P.; Kim, Y.-H.; Mulchandani, A. Chemiresistive sensor based on polythiophene-modified single-walled carbon nanotubes for detection of NO₂. *Mod. Phys. Lett. B* **2015**, *29*, 1540046, doi:10.1142/S0217984915400461.
31. Siciliano, T.; Tepore, A.; Micocci, G.; Serra, A.; Manno, D.; Filippo, E. WO₃ gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. *Sensors Actuators B Chem.* **2008**, *133*, 321–326, doi:10.1016/j.snb.2008.02.028.
32. Baratto, C.; Sberveglieri, G.; Onischuk, A.; Caruso, B.; di Stasio, S. Low temperature selective NO₂ sensors by nanostructured fibres of ZnO. *Sensors Actuators B Chem.* **2004**, *100*, 261–265, doi:10.1016/j.snb.2003.12.045.
33. Dussault, J. M.; Gosselin, L. Office buildings with electrochromic windows: A sensitivity analysis of design parameters on energy performance, and thermal and visual comfort. *Energy Build.* **2017**, *153*, 50–62, doi:10.1016/j.enbuild.2017.07.046.
34. Liao, Y.; Cheng, Z.; Trunk, M.; Thomas, A. Targeted control over the porosities and functionalities of conjugated microporous polycarbazole networks for CO₂-selective capture and H₂storage. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 7240–7247, doi:10.1039/c7py01439b.
35. Sotoodeh, F.; Smith, K. J. Structure sensitivity of dodecahydro-N-ethylcarbazole

- dehydrogenation over Pd catalysts. *J. Catal.* **2011**, 279, 36–47,
doi:10.1016/j.jcat.2010.12.022.
36. Wang, B.; Chang, T. yan; Jiang, Z.; Wei, J. jia; Zhang, Y. hai; Yang, S.; Fang, T. Catalytic dehydrogenation study of dodecahydro-N-ethylcarbazole by noble metal supported on reduced graphene oxide. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43, 7317–7325,
doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.156.
37. Stolarczyk, A.; Jarosz, T.; Procek, M. Method of obtaining of the low temperature chemoresistive hydrogen sensor based on electropolymerized polycarbazole and its derivatives on platinum or palladium transducer, and its application. *Polish Pat. pending* **2018**, P.427906, 1–4.

A. Stolarczyk