

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Mgr inż. Aleksandra Nyga

ROZPRAWA DOKTORSKA
STRESZCZENIE ROZSZERZONE

*Charakterystyka układów donorowo-akceptorowych jako materiałów do
optoelektroniki organicznej*

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Przemysław Data

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Agata Blacha-Grzechnik

Gliwice 2022

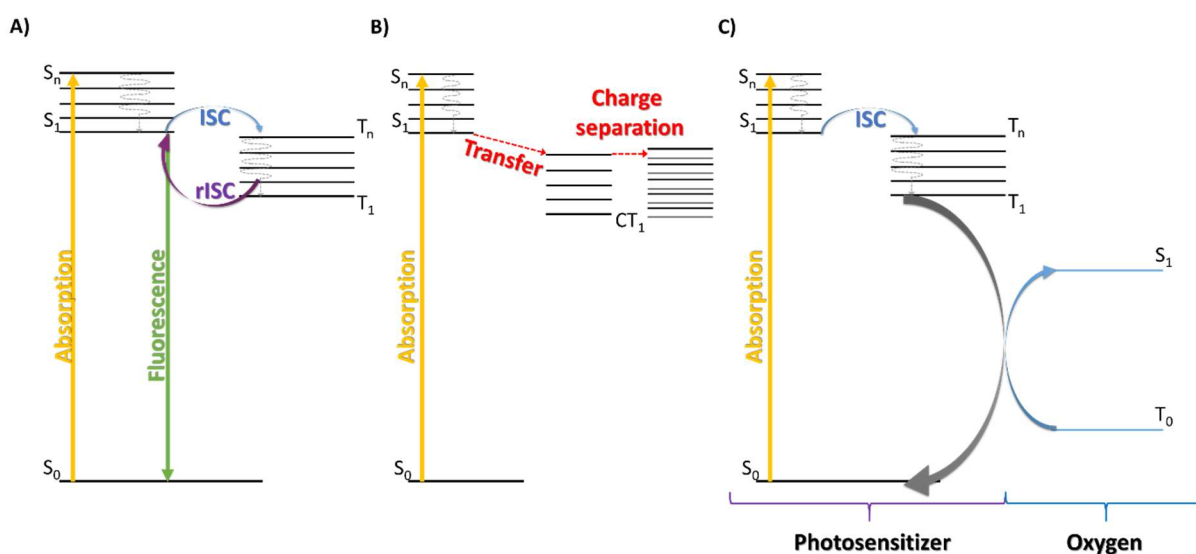
1. Cel i zakres pracy

Głównym celem prezentowanej pracy jest kompleksowa charakterystyka układów donorowo-akceptorowych (D-A) powszechnie stosowanych w optoelektronice organicznej, z uwzględnieniem zarówno procesów radiacyjnych jak i nieradiacyjnych. Niniejsza praca zwraca szczególną uwagę na dualizm układów D-A, tj. możliwości ich zastosowania jako warstwa aktywna w organicznych urządzeniach optoelektronicznych lub jako źródło tlenu singletowego. Przedmiotem pracy były wybrane układy donorowo-akceptorowe powszechnie stosowane w optoelektronice organicznej – w urządzeniach OLED (z ang. organic light-emitting diode) lub OPV (z ang. organic photovoltaic). Ponadto, zbadane zostały nowe związki D-A zawierające heteroatomy, oparte na akceptorze dibenzo[a,j]fenazynowym, które zostały zaprojektowane jako potencjalne układy do zastosowania w urządzeniach OLED. W grupie układów D-A wykorzystywanych w układach fotowoltaicznych wybrano diadę fulerenową wraz z bis-selenofenem, a także dobrze znane układy estru metylowego kwasu [6,6]-fenylo-C61-masłowego z poli (3-heksylofeno-2,5-dyilem) (PCBM:P3HT) i systemy oparte na pochodnych porfiryńowych oraz fenotiazynowych.

Główną nowością prezentowanej pracy stanowi podejście do analizy ww. układów, gdzie badanie fotogeneracji tlenu singletowego jest dodatkowym elementem standardowej analizy prowadzonej na organicznych układach D-A. Tak więc, wybrane układy donorowo-akceptorowe poddano najpierw analizie elektrochemicznej, a następnie osadzono je na stałym podłożu w procesie polimeryzacji elektrochemicznej, spin-coatingu lub szczepieniu chemicznym. W ostatnim etapie badane warstwy zostały wykorzystane w procesie fotogeneracji tlenu singletowego, a wybrane z nich testowano w procesach utleniania związków wykorzystywanych procesach przemysłowych lub jako powłoki antybakteryjne.

2. Opis przedmiotu badań

Obecnie najprężniej rozwijanymi obszarami optoelektroniki organicznej są organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), panele fotowoltaiczne (OPV) oraz tranzystory (OFET). Dzięki zastosowaniu układów organicznych w tego typu urządzeniach możliwe jest wytwarzanie lekkich, elastycznych i łatwo modyfikowalnych modułów, które doskonale wpisują się w wiodące trendy na rynku elektroniki¹⁻³. Nadal jednak istnieje wiele możliwości udoskonalania tego typu rozwiązań, szczególnie biorąc pod uwagę ich stabilność i wydajność. Ze względu na różnorodność typów urządzeń optoelektronicznych, w ich szkieletach organicznym dochodzi do wielu różnych procesów opierających się na transferze energii. W organicznych urządzeniach fotowoltaicznych (OPV) zaabsorbowana energia słoneczna jest przekształcana w energię elektryczną. W urządzeniach OLED sytuacja jest odwrotna - prąd indukuje proces fotoluminescencji. Biorąc to pod uwagę, można stwierdzić, że podstawą każdego z tych układów jest diagram Jabłońskiego⁴⁻⁶. Uwzględniając mechanizmy zachodzące we wszystkich urządzeniach optoelektronicznych, można zauważyć, że kluczową cechą determinującą to jakie procesy zachodzą w związkach fotoaktywnych jest położenie ich poziomów energetycznych. W urządzeniach typu OLED nadmiar energii emitowany jest w postaci luminescencji⁷. W urządzeniach organicznych pierwszej generacji występuje natomiast głównie zjawisko fosforescencji, a w nowszych materiałach, tzw. urządzeniach trzeciej generacji, zachodzi proces tzw. reverse InterSystem Crossing, czyli odwróconego przejścia międzysystemowego (rISC), który z kolei prowadzi do termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF)⁵. W tym ostatnim typie urządzeń, energia stanu trypletowego musi być wystarczająco wysoka, aby mogło dojść do odwróconego przejścia



Rysunek 1. Mechanizmy transferu energii występujące w A) urządzeniach typu TADF, B) systemach OPV i C) fotogeneracji tlenu singletowego z udziałem fotosensybilizatora jako donora energii.

międzysystemowego (rISC), ale nie za wysoka, aby uniknąć relaksacji poprzez procesy nieradiacyjne (Rysunek 1A). Z drugiej strony, urządzenia fotowoltaiczne projektuje się tak, aby proces separacji ładunków był jak największy (Rysunek 1B). Dlatego też stan trypletowy musi mieć długi czas życia, aby zwiększyć wydajność konwersji energii. Dodatkowo, energia stanu trypletowego musi być wystarczająco duża, aby uniknąć relaksacji bez separacji ładunku. Większość z obecnie rozwijanych technologii optoelektronicznych opiera się na dalszym doskonaleniu wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych jednostek organicznych w związkach organicznych. Grupy te mogą mieć charakter donorowy (D), w przypadku gdy są zdolne do przekazywania elektronów, natomiast w przypadku grup przyjmujących elektrony mówimy o akceptorach (A). W takich wzbudzonych układach powstaje tzw. Charge Transfer State, czyli stan przeniesienia ładunku (CT). W tym momencie elektrony przesuwają się w kierunku akceptora, podczas gdy w jednostce donorowej powstają tzw. dziury. W wyniku rekombinacji i relaksacji radiacyjnej może nastąpić emisja fotonu (OLED) lub tzw. generacja swobodnych nośników ładunku (OPV). Układy donorowo-akceptorowe mogą mieć strukturę jednocząsteczkową, jednakże w tej grupie materiałów można mieć również do czynienia ze związkami wielcząsteczkowymi tj. polimerami złożonymi z różnych jednostek D-A, lub tzw. blendy, czyli mieszaniny aktywnych związków oddziałujących ze sobą. Charakterystyczna struktura oraz możliwość łączenia różnych typów grup donorowych i akceptorowych pozwala na zmodyfikowanie i udoskonalenie właściwości nowych układów fotoaktywnych.

Ze względu na swoją specyficzną strukturę, proces transferu energii zachodzący w diodach OLED i urządzeniach OPV jest bardzo wrażliwy na szereg czynników wewnętrznych i zewnętrznych. Zakłócenie transferu energii często prowadzi do pogorszenia parametrów urządzeń optoelektronicznych. Dzieje się tak poprzez zwiększenie wydajności tzw. przejść nieradiacyjnych kosztem przejść radiacyjnych. Generalizując, można wyróżnić trzy rodzaje relaksacji, które mogą powodować straty energii ^{8,9}:

1. Straty promieniowania powyżej granicy pasma/przerwy energetycznej
2. Straty promieniowania poniżej granicy pasma/przerwy energetycznej
3. Straty spowodowane przejściami nieradiacyjnymi

O ile straty radiacyjne (1) i (2) są możliwe do prześledzenia odpowiednimi metodami spektroskopowymi, o tyle rejestrowanie i analiza przejść nieradiacyjnych nie jest już tak prosta. Straty bezpromieniste mogą być związane m.in. z procesami wygaszania znanymi jako vibration-induced quenching, czy też concentration quenching, innymi transferami energii oraz najważniejszym z punktu widzenia tematu niniejszej pracy wygaszaniem tlenowym -

oxygen quenching¹⁰. Zrozumienie mechanizmów stojących za dużym udziałem przejść niepromienistych w układach optoelektronicznych wydaje się być z tego powodu kluczowe dla opracowania wysokosprawnych, nowoczesnych urządzeń organicznych.

W przypadku strat nieradiacyjnych spowodowanych przez tlen, transfer energii ze wzbudzonej cząsteczki organicznej odbywa się na drodze transferu Dexter. Energia z domeny sprzężonej jest przekazywana do cząsteczki tlenu w podstawowym stanie trypletowym, $^3\text{O}_2$, co z kolei prowadzi do powstania tlenu singletowego. Taki proces to tzw. fotouczulanie, w którym związek organiczny pełni rolę tzw. fotouczulacza (fotosensybilizatora) (Rysunek 1C)^{11,12}.

Zdecydowana większość związków organicznych stosowanych w urządzeniach optoelektronicznych to związki sprzężone. Zwiększenie liczby wiązań π prowadzi do zwiększenia stabilności dużych cząsteczek poprzez obniżenie ich całkowitej energii, a także powoduje przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych. Jednakże, jak wspomniano wyżej, produkcja $^1\text{O}_2$ przez związki fotoaktywne, będące procesem konkurencyjnym w układach optoelektronicznych, skutkuje niższą wydajnością tych urządzeń. Ponadto, same układy π -sprzężone mogą być utleniane przez tę reaktywną formę tlenu, co może prowadzić do degradacji urządzeń optoelektronicznych. Można tego uniknąć, zabezpieczając warstwę organiczną np. poprzez enkapsulację. Jeśli chodzi o zapobieganie przenikania tlenu i cząsteczek wody do urządzeń, kluczową rolę odgrywają rodzaj i jakość enkapsulacji co wpływa na stabilności urządzeń optoelektronicznych^{13,14}. Innym aspektem, który znacząco rzutuje na dobór powłoki ochronnej, jest elastyczność urządzeń, która jest jedną z najważniejszych zalet technologii optoelektronicznych. Urządzenia sztywne mogą być zabezpieczane za pomocą powłok szklanych, ale takie rozwiązanie nie sprawdza się w przypadku urządzeń elastycznych. Obecnie najbardziej obiecującą metodą jest enkapsulacja cienkowarstwowa, która polega na nakładaniu nanokompozytów, żywic lub nanolaminatów jako powłok ochronnych¹⁵.

Poszukiwania najbardziej wydajnych układów fotoaktywnych nie pozostawia miejsca na rozważenie innych możliwości zastosowania mniej efektywnych materiałów, które mogą okazać się niezwykle skuteczne w innej gałęzi przemysłu, np. jako fotouczulacze. Właściwości utleniające tlenu singletowego pozwalają na jego zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu, począwszy od "zielonej" syntezy, poprzez technologie środowiskowe i oczyszczanie ścieków, aż po zastosowania biologiczne, takie jak fotodynamiczna terapia przeciwnowotworowa (PDT) i przeciwdrobnoustrojowa (PACT)^{12,16-21}. Dlatego też zdolność sprzężonych układów organicznych do fotogenerowania tlenu singletowego może zostać

uznane za zastosowanie alternatywne. Niewątpliwie tego typu badania pozwalają zrozumieć wpływ struktury cząsteczki na wydajność fotogeneracji tlenu singletowego. To z kolei może prowadzić do bardziej świadomego projektowania fotoaktywnych układów organicznych z uwzględnieniem ich docelowego zastosowania. Zrozumienie, jak uniknąć przejść niepromienistych poprzez optymalizację struktury chemicznej, powinno doprowadzić do powstania bardziej wydajnych i stabilnych organicznych urządzeń elektronicznych. Być może pewnego dnia będzie można uniknąć produkcji urządzeń w obojętnym, beztlenowym środowisku lub ich zabezpieczania powłokami ochronnymi, co znacznie obniżyłoby ogólne koszty takich urządzeń. Z drugiej strony, kompleksowe podejście do analizy związków fotoaktywnych może otworzyć drzwi do nowych zastosowań tych układów organicznych.

3. Otrzymane wyniki


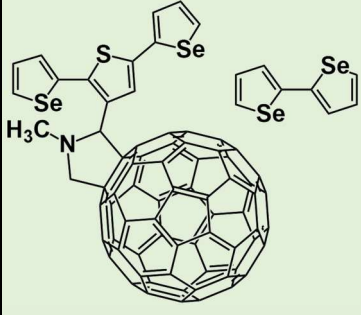
W prezentowanej pracy przeprowadzono kompleksowe badania związków fotoaktywnych powszechnie stosowanych w organicznych urządzeniach elektronicznych. W odróżnieniu od klasycznego podejścia, podczas charakterystyki układów fotoaktywnych większą uwagę zwrócono na zbadanie ich zdolności do fotouczulania tlenu singletowego. Potrzeba tego typu badań jest poparta szerokim przeglądem (M1) literaturowym, który wskazuje na znaczenie przejść bezpromienistych wpływających na działanie urządzeń optoelektronicznych. Wspomniany przegląd skupia się na fotogeneracji tlenu singletowego jako jednej z głównych przyczyn pogarszania się wydajności urządzeń optoelektronicznych. Dlatego też niniejsza praca obejmuje zarówno temat przejść bezpromienistych w układach optoelektronicznych, jak i podkreśla potrzebę szerszego spojrzenia na badania nad układami fotoaktywnymi, ich wielozadaniowość i potencjalne wszechstronne zastosowania. Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że tylko niewielka liczba prac dotyczy układów fotoaktywnych o strukturze donorowo-akceptorowej, które są stosowane w badaniach nad fotogeneracją tlenu singletowego. Dlatego też temat ten został podjęty w prezentowanej pracy.

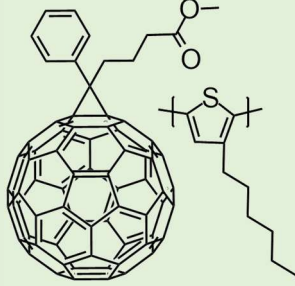
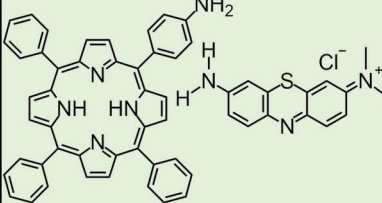
Wybrane układy badane w niniejszej pracy zestawiono w Tabeli 1. W pierwszej części pracy (M2) przeprowadzono kompleksową analizę elektrochemiczną, spektroskopową i spektroelektrochemiczną germanowej pochodnej dibenzo[a,j]fenzyny, uzupełnioną o badania przeprowadzone dla odpowiednich heteroatomowych pochodnych krzemu i fosforu. Związki te, o strukturze donor-akceptor-donor, zostały zaprojektowane jako potencjalne emitery TADF wykorzystywane w diodach elektroluminescencyjnych. Jedna z badanych pochodnych, która wykazała największą tendencję do ulegania elektropolimeryzacji, została z kolei osadzona

elektrochemicznie na powierzchni elektrody ITO i poddana dalszym badaniom. Praca M3 dotyczy spektroskopowej i elektrochemicznej charakterystyki nowej diady fulerenowej mającej zastosowanie w fotowoltaice organicznej. Również w tym przypadku badane związki były osadzane elektrochemicznie na powierzchni elektrody ITO. W tym przypadku zmieniano stosunek jednostek donorowych i akceptorowych, prowadząc elektrochemiczne współosadzanie cząsteczki bis-selenofenu – jako formy donorowej i pochodnej fulerenu, która pełniła rolę akceptora.

W przeciwieństwie do powyższych prac, w publikacjach M4 i M5 przedstawiono wyniki badań dobrze znanych układów, które zostały szeroko scharakteryzowane pod kątem zastosowań w optoelektronice organicznej. W pierwszym przypadku badano układ PCBM - pochodnej fulerenu, która pełniła rolę cząsteczki akceptorowej - i P3HT, polimeru który służył jako donor energii. W tym przypadku warstwę fotoaktywną wytworzono metodą powlekania obrotowego (spin-coatingu) roztworów na szklanych podłożach. Wszystkie przygotowane warstwy aktywne były następnie badane jako potencjalne źródło tlenu singletowego w przykładowej reakcji utleniania. Wreszcie, pochodne porfiryny i fenotiazyny stosowane w barwnikowych ogniwach słonecznych zostały kowalencyjnie zaszczipione na powierzchni szkła i zbadane jako potencjalna fotoaktywna warstwa antybakteryjna.

Tabela 1. Zestawienie badanych molekul

		Tytuł artykułu	Technika nanoszenia warstwy	Badane układy donorowo-akceptorowe
OLED	M2	<i>Dual-Photofunctional Organogermanium Compound Based on Donor–Acceptor–Donor Architecture</i>	Polimeryzacja elektrochemiczna	
OPV	M3	<i>Electrochemically deposited poly(selenophene)-fullerene photoactive layer: tuning of the spectroscopic properties towards visible light driven generation of singlet oxygen</i>	Polimeryzacja elektrochemiczna	

M4	<i>Singlet oxygen formation from photoexcited P3HT:PCBM films applied in oxidation reactions</i>	Powlekanie obrotowe (ang. spin coating)	 <p style="text-align: center;">PCBM P3HT</p>
M5	<i>Covalent Immobilisation of Organic Photosensitizers on the Glass Surface: Toward the Formation of the Light-Activated Antimicrobial Nanocoating</i>	Szczepienie chemiczne	 <p style="text-align: center;">APTPP Azure A</p>

4. Wnioski

Przedłożona praca przedstawia kompleksowe podejście do badania sprzężonych układów organicznych, począwszy od klasycznych badań spektroskopowo-elektrochemicznych cząsteczek typu D-A, poprzez dość niekonwencjonalną część poświęconą analizie fotogeneracji $^1\text{O}_2$ przez te układy, aż do wstępnych badań nad ich potencjalnym zastosowaniem jako fotokatalizatorów lub powłok antybakteryjnych. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- efektywne formowanie warstw fotoaktywnych może zostać osiągnięte za pomocą technik takich jak polimeryzacja elektrochemiczna, spin coating oraz chemiczna modyfikacja i chemiczne szczepienie fotouczulaczy;
- udowodniono dualizm układów D-A, a co za tym idzie ich zdolność do działania jako warstwy organiczne w urządzeniach optoelektronicznych, ale również jako źródło tlenu singletowego;
- wykazano, że pomiędzy jednostkami donorowymi i akceptorowymi w prezentowanych warstwach fotoaktywnych zachodzi efektywny transfer energii. Tym samym udowodniono, że odpowiednia kombinacja dwóch związków fotoaktywnych, a ponadto stosunek jednostek D do A, może znacząco zwiększyć potencjał fotoaktywny badanych układów, prowadząc do ich lepszej optymalizacji pod kątem planowanego zastosowania;

- optymalizacja i umiejętny dobór współistniejących układów fotoaktywnych może wpłynąć na stosunek przemian radiacyjnych i nieradiacyjnych zachodzących w urządzeniach optoelektronicznych. Dlatego zrozumienie procesów zachodzących pomiędzy donorem i akceptorem w takich układach jest kluczem do poprawy wydajności znanych urządzeń organicznych.

Bibliografia

1. Yang, J., Yan, D. & Jones, T. S. Molecular Template Growth and Its Applications in Organic Electronics and Optoelectronics. *Chem. Rev.* **115**, 5570–5603 (2015).
2. Chen, M. *et al.* Anthracene-based semiconductors for organic field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C* **6**, 7416–7444 (2018).
3. Zhang, Y., Chen, A., Kim, M. W., Alaei, A. & Lee, S. S. Nanoconfining solution-processed organic semiconductors for emerging optoelectronics. *Chem. Soc. Rev.* **50**, 9375–9390 (2021).
4. Han, G. & Yi, Y. Origin of Photocurrent and Voltage Losses in Organic Solar Cells. *Adv. Theory Simulations* **2**, 1900067 (1–17) (2019).
5. Bizzarri, C., Hundemer, F., Busch, J. & Bräse, S. Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study. *Polyhedron* **140**, 51–66 (2018).
6. Kenry, Chen, C. & Liu, B. Enhancing the performance of pure organic room-temperature phosphorescent luminophores. *Nat. Commun.* **10**, 1–15 (2019).
7. Data, P. & Takeda, Y. Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials. *Chem. - An Asian J.* **14**, 1613–1636 (2019).
8. Kohn, A. W., Lin, Z. & Van Voorhis, T. Toward Prediction of Nonradiative Decay Pathways in Organic Compounds I: The Case of Naphthalene Quantum Yields. *J. Phys. Chem. C* **123**, 15394–15402 (2019).
9. Li, S. *et al.* Asymmetric Electron Acceptors for High-Efficiency and Low-Energy-Loss Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **32**, 1–10 (2020).
10. Notsuka, N., Nakanotani, H., Noda, H., Goushi, K. & Adachi, C. Observation of Nonradiative Deactivation Behavior from Singlet and Triplet States of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters in Solution. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 562–566 (2020).

11. Ogilby, P. R. Singlet oxygen: There is indeed something new under the sun. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3181–3209 (2010).
12. Crutchley, R. J. & DeRosa, M. C. Photosensitized Singlet Oxygen and its Applications. *Coord. Chem. Rev.* **233–234**, 351–371 (2002).
13. Lu, Q. *et al.* A Review on Encapsulation Technology from Organic Light Emitting Diodes to Organic and Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **31**, 1–41 (2021).
14. Channa, I. A. *et al.* Solution processed oxygen and moisture barrier based on glass flakes for encapsulation of organic (opto-) electronic devices. *Flex. Print. Electron.* **6**, 025006 (2021).
15. Jeong, E. G., Kwon, J. H., Kang, K. S., Jeong, S. Y. & Choi, K. C. A review of highly reliable flexible encapsulation technologies towards rollable and foldable OLEDs. *J. Inf. Disp.* **21**, 19–32 (2020).
16. Blacha-Grzechnik, A. *et al.* Photogeneration of singlet oxygen by the phenothiazine derivatives covalently bound to the surface-modified glassy carbon. *Appl. Surf. Sci.* **371**, 151–159 (2016).
17. Zhuo, J. *Photoactive chemicals for antimicrobial textiles*. *Antimicrobial Textiles* (Elsevier Ltd, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100576-7.00011-0.
18. Ravikumar, M., Kathiravan, A., Neels, A. & Mothi, E. M. Tin(IV) Porphyrins Containing β -Substituted Bromines: Synthesis, Conformations, Electrochemistry and Photophysical Evaluation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3868–3877 (2018).
19. Lin, L. *et al.* Singlet Oxygen Luminescence Image in Blood Vessels During Vascular-Targeted Photodynamic Therapy. *Photochem. Photobiol.* **96**, 646–651 (2020).
20. Page, K., Correia, A., Wilson, M., Allan, E. & Parkin, I. P. Light-activated antibacterial screen protectors for mobile telephones and tablet computers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **296**, 19–24 (2015).
21. Spagnul, C., Turner, L. C. & Boyle, R. W. Immobilized photosensitizers for antimicrobial applications. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **150**, 11–30 (2015).

5. Lista publikacji wraz z opisem wkładu autora pracy

M1. Multiapplicability of singlet oxygen – small molecule high impact in materials development.

Nyga A., Gusev I., Blacha-Grzechnik A., Data P.,

Applied Materials Today., (2022), Manuscript under revision (IF₂₀₂₂= 10.3; MNiSW= 140)

A.N. była odpowiedzialna za przeprowadzenie przeglądu literaturowego i opracowanie części poświęconych: (i) technikom bezpośredniej detekcji tlenu singletowego, (ii) opisowi przejść radiacyjnych i nieradiacyjnych oraz (iv) omówieniu fotogeneracji tlenu singletowego przez układy organiczne stosowane w organicznych urządzeniach elektronicznych. Ponadto A.N. przygotowała figury: Figure 2, Figure 3, Figure 5, Figure 6, Figure 7, Figure 9 oraz jest współautorem abstraktu graficznego.

M2. *Dual-Photofunctional Organogermanium Compound Based on Donor-Acceptor–Donor Architecture*

Nyga, A., Kaihara, T., Hosono, T., Sipala, M., Stachelek, P., Tonai, N., Minakata, S. de Sousa, L., de Silva, P., Data, P., Takeda, Y..

Chem. Commun., (2022), vol. **58**, s. 5889-5892 (IF₂₀₂₁= 6.22; MNiSW= 200)

A.N. była odpowiedzialna za planowanie i przeprowadzanie elektrochemicznej analizy molekuł. Ponadto, A.N. przeprowadziła również spektroelektrochemiczną charakterystykę EPR oraz UV-Vis badanych związków.

M3. *Electrochemically deposited poly(selenophene)-fullerene photoactive layer: tuning of the spectroscopic properties towards visible light-driven generation of singlet oxygen*

Nyga A., Motyka R., Bussetti G., Calloni A., Sangarashettyhalli Jagadeesh M., Fijak S., Pluczyk-Małek S., Data P., Blacha-Grzechnik A.

Appl. Surf. Sci. (2020) vol. **525** s. 1-9 (IF₂₀₂₀= 6.61; MNiSW= 140)

A.N. była odpowiedzialna za zaplanowanie i przeprowadzenie analizy elektrochemicznej C₆₀Se i BisSe. A.N. była odpowiedzialna za elektrochemiczne nanoszenie warstw fotoaktywnych i optymalizację parametrów procesu. Autorka była odpowiedzialna za badanie UV-Vis naniesionych warstw. Ponadto, A.N. badała możliwość fotogeneracji tlenu singletowego przez warstwy z pułapką α -terpinenową. A.N. przygotowała rysunki: *Graphical abstract, Figure 1 and Figure S2*.

M4. *Singlet oxygen formation from photoexcited P3HT:PCBM films applied in oxidation reactions*

Nyga A., Blacha-Grzechnik A., Podsiadly P., Duda A., Kepska K., Krzywiecki M., Motyka R., Janssen R. A. J., Data P.

Mater. Adv. (2022) vol. **3**, nr 4, s.2063-2069 (IF₂₀₂₂= n/a; MNiSW= 20)

A.N. była odpowiedzialny za przeprowadzenie przeglądu literatury na prezentowany temat i przygotowanie wstępnej wersji manuskryptu. Ponadto autorka pracowała nad tworzeniem warstw fotoaktywnych i ich dalszym badaniem za pomocą spektroskopii UV-Vis we współpracy z P. Podsiadłym. A.N. prowadziła badania fotogeneracji tlenu singletowego in-situ z 1,5 dihydroksynaftalenem. A.N. brała udział w analizie uzyskanych wyników.

M5. *Covalent immobilization of organic photosensitizers on the glass surface: toward the formation of the light-activated antimicrobial nanocoating*

Nyga A., Czerwińska-Główka D., Krzywiecki M., Przysaś W., Zabłocka-Godlewska E., Student S., Kwoka M., Data P., Blacha-Grzechnik A..

Materials (2021) vol. **14** iss. 11 s. 1-15 (IF₂₀₂₁= 3.623; MNiSW= 140)

A.N. była odpowiedzialna za przygotowanie warstw fotoaktywnych na podłożu szklanym w trzyetapowej procedurze polegającej na kowalencyjnym szczepieniu i postmodyfikacji. Autorka była również odpowiedzialna za przeprowadzenie charakterystyki UV-Vis oraz zbadanie procesu fotogeneracji reaktywnych form tlenu (ROS). A.N. przygotowała rysunki: *Graphical abstract and Scheme 2*, and the draft version of the *Introduction* part.