

## **ZAŁĄCZNIK 2A**

**Autoreferat w języku polskim**

# **Otrzymywanie i charakterystyka związków i materiałów do zastosowań fotoenergetycznych**

**dr Maciej Adam Zalas**

**Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

**Wydział Chemii**

**Zakład Chemii Supramolekularnej**

## Spis treści

<b>1. Informacje o autorze</b>	<b>3</b>
<b>2. Wskazanie osiągnięcia wynikającego 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.)</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Tytuł osiągnięcia</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe autora. Określenie osobistego wkładu autora</b>	<b>4</b>
<b>2.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania</b>	<b>8</b>
<b>3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych habilitanta oraz dalsze plany badawcze</b>	<b>30</b>

## 1. Informacje o autorze

1.1. **Imię i nazwisko:** Maciej Adam Zalas

1.2. **Dane kontaktowe:**

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Wydział Chemii

ul. Umultowska 89B

61-614 Poznań

tel.: +48 61 829 1708

fax: +48 61 829 1505

e-mail: maciej.zalas@amu.edu.pl

1.3. **Posiadane dyplomy i stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania.**

- |            |   |
|------------|---|
| 04.06.2003 | magister chemii; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii; tytuł pracy magisterskiej: „Modyfikowany tlenek tytanu katalizatorem fotokatalitycznego rozkładu wody”; promotor: prof. dr hab. Marek Łaniecki |
| 28.06.2007 | doktor nauk chemicznych; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii; tytuł rozprawy doktorskiej: „Fotokatalityczne otrzymywanie wodoru”; promotor: prof. dr hab. Marek Łaniecki                             |

1.4. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.**

- |                        |  |
|------------------------|--|
| 1.10.2007 – 30.09.2008 | adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Fizyki Chemicznej            |
| 1.10.2008 – obecnie    | adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Supramolekularnej     |
| 1.04.2014 – 28.02.2015 | resident visiting scientist, Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica, SmartMatLab Centre |
| 1.10.2015 – 31.05.2016 | resident visiting scientist, Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica, SmartMatLab Centre |

## 2. Wskazanie osiągnięcia wynikającego 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 wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych obejmujący 14 pozycji.

### 2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Otrzymywanie i charakterystyka związków i materiałów do zastosowań fotoenergetycznych

### 2.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe autora. Określenie osobistego wkładu autora.

#### 2.2.1. Artykuły naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JCR)

Lp.	Publikacja	Impact Factor w roku wydania	Impact Factor 5-cio letni	Liczba cytowań <sup>a</sup>	Udział w pracy
H1	<p>M. Zalas, M. Walkowiak, G. Schroeder Increase in the dye-sensitized solar cells efficiency by porous TiO<sub>2</sub> layer modification with gadolinium-containing thin layer J. Rare Earths 29 (2011) 783-786 <i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu prac, wykonaniu części eksperymentalnej, współtworzeniu interpretacji wyników, opracowaniu manuskryptu oraz przeprowadzeniu procesu publikacyjnego. Jestem autorem do korespondencji.</i></p>	0,901	1,764	5	90%
H2	<p>M. Zalas, M. Klein The influence of titania electrode modification with lanthanide ions containing thin layer on the performance of dye-sensitized solar cells. Int. J. Photoen. vol. 2012, Article ID 927407 (2012) 8 pages <i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu prac, wykonaniu przeważającej części eksperymentów, interpretacji uzyskanych wyników, opracoaniu manuskryptu oraz przeprowadzeniu procesu publikacyjnego. Jestem autorem do korespondencji.</i></p>	2,663	1,452	10	90%

<b>H3</b>	<p><b>M. Zalas</b>                      Gadolinium-modified titanium oxide materials for photoenergy applications: a review                      Journal of Rare Earths 32 (2014) 487-495</p>	1,261	1,764	9	100%
<b>H4</b>	<p><b>M. Zalas, G. Schroeder</b>                      Template free synthesis of locally-ordered mesoporous titania and its application in dye-sensitized solar cells                      Mat. Chem. Phys. 134 (2012) 170-176  <i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu prac, wykonaniu części syntetycznej i eksperymentalnej, współtworzeniu interpretacji wyników, opracowaniu manuskryptu oraz przeprowadzeniu procesu publikacyjnego. Jestem autorem do korespondencji.</i></p>	2,072	2,357	4	95%
<b>H5</b>	<p><b>M. Zalas, A. Wawrzyńczak, P. Półrolniczak, J. Sobuś, G. Schroeder, S. Jurga, E. Selli</b>                      Effect of solvent variations in the alcothermal synthesis of template-free mesoporous titania for dye-sensitized solar cells applications                      PLoS ONE 11 (10): e0164670 (2016)  <i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu prac, wykonaniu części syntetycznej, wykonaniu kluczowych elementów fotoelektrochemicznych, interpretacji i współtworzeniu dyskusji uzyskanych wyników, opracowaniu i korekcie manuskryptu oraz przeprowadzeniu procesu publikacyjnego. Jestem autorem do korespondencji.</i></p>	3,057	3,535	0	70%
<b>H6</b>	<p><b>M. Zalas</b>                      Synthesis of N-doped template-free mesoporous titania for visible light photocatalytic applications.                      Catalysis Today, 230 (2014) 91-96</p>	3,893	4,105	8	100%
<b>H7</b>	<p><b>M. Zalas, B. Gierczyk, M. Cegłowski, G. Schroeder</b>                      Synthesis of new dendritic antenna-like polypyridine ligands                      Chemical Papers 66 (2012) 733-740  <i>Mój udział polegał na: współtworzeniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu prac, uczestnictwie w części syntetycznej, udziale interpretacji danych spektroskopowych, opracowaniu i korekcie manuskryptu oraz przeprowadzeniu procesu publikacyjnego. Jestem autorem do korespondencji.</i></p>	0,879	1,191	10	80%

<b>H8</b>	<b>M. Zalas</b> , B. Gierczyk, M. Klein, K. Siuzdak, T. Pędziński, T. Łuczak Synthesis of novel dinuclear ruthenium polypyridine dye for dye-sensitized solar cells application. Polyhedron 67C (2014) 381-387 <i>Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu prac, udziale w części syntetycznej, wykonaniu ogniw i ich charakterystyki fotoprądowo-napięciowej, udziale w wykonaniu pozostałej części eksperymentalnej, udziale w interpretacji wyników, współtworzeniu i korekcie manuskryptu oraz przeprowadzeniu procesu publikacyjnego. Jestem autorem do korespondencji.</i>	2,011	1,973	8	65%
<b>H9</b>	<b>M. Zalas</b> , B. Gierczyk, H. Bogacki, G. Schroeder The <i>Cortinarius</i> fungi dyes as sensitizers in dye-sensitized solar cells Int. J. Photoen. vol. 2015, art. ID 653740 (2015) 6 pages <i>Mój udział polegał na: współtworzeniu koncepcji pracy, koordynowaniu przebiegu prac, wykonaniu ogniw DSSC i ich charakterystyki fotoprądowo-napięciowej, wykonanie i interpretacja widm UV, współtworzenie dyskusji wyników, napisaniu i korekcie manuskryptu oraz przeprowadzeniu procesu publikacyjnego. Jestem autorem do korespondencji.</i>	1,226	1,452	2	80%
<b>H10</b>	<b>M. Zalas</b> , M. Walkowiak, B. Gierczyk, M. Osińska-Broniarz, P. Półrolniczak, G. Schroeder Novel Si-tripodand functionalized ionic liquids as iodide sources for dye-sensitized solar cells Electrochim. Acta 108 (2013) 736-740 <i>Mój udział polegał na: współtworzeniu koncepcji i planu badań, wykonaniu wszystkich ogniw badanych w pracy, kluczowych badaniach eksperymentalnych, takich jak wyznaczenie krzywych J-V, w dużej części na analizie i opracowaniu wyników, oraz napisaniu niektórych partii manuskryptu i jego korekcie. Jestem autorem do korespondencji.</i>	4,086	4,721	1	40%

<sup>a</sup> Cytowania na dzień 4 stycznia 2017 r., według bazy Web of Science

### 2.2.2. Rozdziały w monografiach w języku angielskim

Lp.	Publikacja	Udział w pracy
<b>H11</b>	<b>M. Zalas</b> Dye-sensitized solar cells Functionalized molecules – synthesis, properties and application; Ed. Volodymyr I. Rybachenko, Donetsk 2010, East Publisher House, ISBN 978-966-317-076	100%

---

<b>H12</b>	<b>M. Zalas</b> Ruthenium dyes and their application in dye-sensitized solar cells Molecular receptors; Ed. Volodymyr I. Rybachenko, East Publisher House, Donetsk 2011, ISBN 978-966-317-108-1	100%
<b>H13</b>	<b>M. Zalas, M. Walkowiak</b> Ionic liquids as electrolyte components in quasi solid state photoelectrochemical cells Molecular receptors; Ed. Volodymyr I. Rybachenko, Donetsk 2011, East Publisher House, ISBN 978-966-317-108-1	50%
<b>H14</b>	<b>M. Zalas</b> Self-assembled mesoporous TiO <sub>2</sub> and its application in photoenergy systems From molecules to functional architecture. Supramolecular interactions; Ed. Volodymyr I. Rybachenko, Donetsk 2012, East Publisher House, ISBN 978-966-317-155-5	100%

---

### **2.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### **2.3.1. Wprowadzenie i cel naukowy pracy**

Alternatywą dla paliw kopalnych i energetyki jądrowej są, intensywnie obecnie rozwijane, technologie wykorzystujące tzw. odnawialne źródła energii (OZE) takie jak biomasa, geotermia, siła wiatru, czy pływów wodnych, oraz energia słoneczna. Szczególnie atrakcyjna z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju i ekologii wydaje się być perspektywa wykorzystania światła słonecznego. Słońce jest głównym źródłem energii dla Ziemi, a strumień energii Słońca docierający do powierzchni planety szacowany jest na około  $1,7 \times 10^{17}$  W rocznie [1]. Tylko niespełna jedna tysięczna tej mocy wykorzystywana jest przez organizmy fotosyntetyzujące i magazynowana w postaci energii wiązań chemicznych w produktach fotosyntezy. Energia zmagazynowana w tym procesie jest głównym jej źródłem dla pozostałych organizmów żyjących na Ziemi. Według szacunków z początku XXI wieku całkowite zużycie energii naszej cywilizacji wyniosło w 2000 roku około  $1,3 \times 10^{13}$  W i ulegnie ono podwojeniu w przeciągu kolejnych 50 lat [1, 2]. Jednakże porównanie prognozowanego zapotrzebowania energetycznego cywilizacji, z ilością docierającą do powierzchni planety ze Słońca jasno pokazuje, iż w energetyce słonecznej kryje się gigantyczny potencjał i przy

odpowiednio wydajnych oraz zaawansowanych technologiach źródło to jest w stanie zaspokoić wszelkie potrzeby energetyczne człowieka na wiele pokoleń.

Spośród szeregu intensywnie rozwijanych technologii wykorzystujących energię słoneczną, takich jak: fotowoltaika, fototermika, fotochemia (w tym fotokataliza) oraz termoliza. W kręgu moich zainteresowań naukowych znalazły się fotowoltaika, a w szczególności ogniwa słoneczne sensybilizowane barwnikiem (ang. *dye-sensitized solar cells*; DSSC) oraz fotokataliza (fotoutlenianie zanieczyszczeń wody). Podjęcie się badań w całkowicie nowej tematyce ogniw DSSC wymagało zbudowania warsztatu, opanowania metod i wypracowania procedur. Dzięki mojej pracy stworzone zostało jedno z pierwszych w kraju laboratorium, w którym można przeprowadzić pełen proces budowy i charakterystyki ogniw słonecznych w warunkach standaryzowanych.

Celem naukowym przedstawionej rozprawy habilitacyjnej było otrzymywanie nowych materiałów i związków o potencjalnym zastosowaniu w układach i/lub urządzeniach wykorzystujących energię słoneczną. Prace te wpisują się w światowy nurt badań nad zastosowaniem alternatywnych źródeł energii i zaowocowały opracowaniem szeregu rozwiązań pozwalających na wydajną konwersję energii słonecznej w energię elektryczną (urządzenia typu DSSC) oraz energię chemiczną (układy fotokatalityczne). Przedstawiona rozprawa składa się z 14 (H1-H14) oryginalnych publikacji autora, z czego dziesięć (H1-H10) opublikowano w czasopiśmie z listy Journal Citation Report, a pozostałe cztery (H11-H14) mają charakter przeglądowy, stanowią rozdziały w monografiach anglojęzycznych i napisane zostały na zaproszenie edytora.

### **2.3.2. Otrzymywanie i charakterystyka tlenku tytanu(IV) modyfikowanego chemicznie i/lub strukturalnie oraz jego zastosowanie w ogniwach DSSC i fotokatalizie. (H1-H6 oraz H11 i H14)**

Fotowoltaika jest obecnie jedną z najintensywniej rozwijanych gałęzi energetyki odnawialnej. Opiera się ona na odkrytej przez francuskiego fizyka Edmonda Becquerela zdolności pewnych substancji do przekształcenia światła w prąd elektryczny, a zjawisko to nazwane jest efektem fotoelektrycznym [1, 3]. Pierwsze komercyjne ogniwo fotowoltaiczne zaprezentowane zostało przez Bell Telephone Laboratories w 1954 roku. Było to ogniwo krzemowe o wydajności fotokonwersji na poziomie 6% [4]. Dynamiczny rozwój fotowoltaiki zapoczątkowany został przez kryzys naftowy z 1973 roku i trwa do dnia dzisiejszego. Obecnie

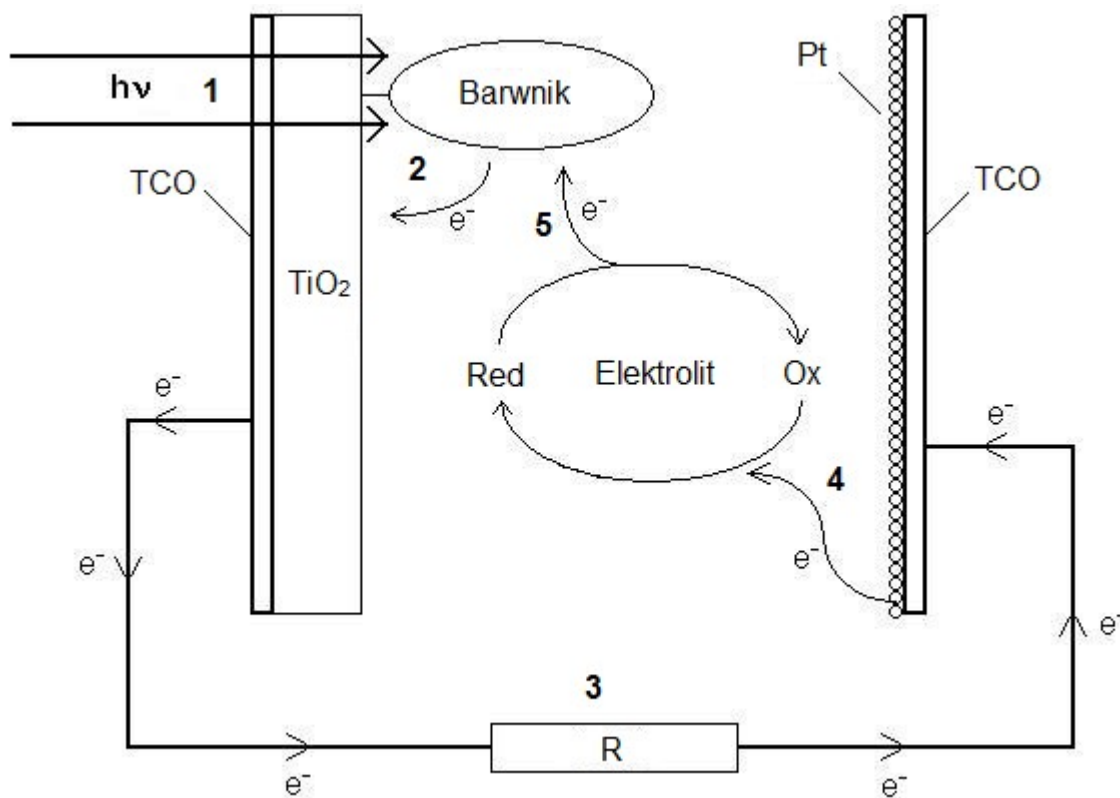


standardowe ogniwa oparte na technologii krzemowej osiągają wydajności rzędu 15-20%, jednakże całkowita produkcja energii wszystkich paneli słonecznych zaspokaja niespełna 0,1% światowego zapotrzebowania energetycznego. Dużym ograniczeniem dla szerszego zastosowania ogniw krzemowych jest ich wysoka cena wynikająca, między innymi, z konieczności stosowania w technologii ich wytwarzania ultraczystych substancji, a sam proces produkcji wykorzystuje szereg toksycznych chemikaliów, które negatywnie oddziałują na środowisko. Dlatego bazujące na materiałach o niskiej lub średniej czystości ogniwo słoneczne sensybilizowane barwnikiem, dające się ponadto zbudować praktycznie w każdych warunkach – nie koniecznie laboratoryjnych, i osiągające sprawności rzędu 7-8%, zaprezentowane w 1991 roku przez O'Regana i Grätzela wywołało wielkie zainteresowanie świata nauki i przemysłu [5]. Typowe ogniwo typu DSSC (rys. 1) zbudowane jest z dwóch elektrod ze szkła przewodzącego (ang. *transparent conductive oxide glass*; TCO), z których pierwsza (elektroda pracująca) pokryta jest cienką, porowatą warstwą półprzewodnika (najczęściej  $\text{TiO}_2$ ), na którym zaadsorbowane są cząsteczki barwnika (najczęściej są to kompleksy polipirydylowe rutenu lub barwniki organiczne), druga elektroda (przeciwelektroda) pokryta jest cienką warstwą katalizatora redox (najczęściej platyną lub jedną z odmian alotropowych węgla (grafit, grafen, nanorurki), natomiast przestrzeń pomiędzy elektrodami wypełniona jest elektrolitem zawierającym układ redoks zdolny do łatwego przejścia z formy zredukowanej do utlenionej i z powrotem (najczęściej para  $\text{I}_2/\text{I}^-$ ) [2].

Główne etapy mechanizmu działania ogniwa DSSC można opisać w pięciu punktach:

1. Światło padające na ogniwo absorbowane jest przez znajdujące się w stanie podstawowym cząsteczki barwnika, powodując ich przejście w stan wzbudzony;
2. Następuje przeskok (wstrzyknięcie; ang. *injection*) elektronów od wzbudzonych cząsteczek barwnika do pasma przewodnictwa półprzewodnika stanowiącego materiał elektrodowy, w wyniku czego cząsteczki barwnika ulegają utlenieniu;
3. Następuje transport elektronów poprzez warstwę półprzewodnika i obwód zewnętrzny do przeciwelektrody;
4. Na przeciwelektrodzie zachodzi reakcja redukcji formy utlenionej pary redoks elektrolitu do jej formy zredukowanej;
5. Forma zredukowana pary redoks elektrolitu redukuje cząsteczki utlenionego barwnika odtwarzając jego stan podstawowy i jednocześnie formę utlenioną pary redoks, co powoduje zamknięcie cyklu pracy ogniwa.

W idealnym układzie powyższy cykl może przebiegać nieprzerwanie, bez zużywania się lub trwałego przekształcenia jakiegokolwiek substancji zawartej w ogniwie, aż do momentu przerwania procesu naświetlania [2]. W układach rzeczywistych występuje jednakże szereg niepożądanych reakcji ubocznych, które w sposób znaczący obniżają sprawność ogniw. Przykładem takiego zjawiska są procesy rekombinacji elektronów, wstrzykniętych do warstwy półprzewodnikowej, z utlenionymi cząsteczkami barwnika i/lub pary redoks elektrolitu [2, 6-8]. Przeskok elektronu z warstwy półprzewodnikowej w kierunku innym niż elektroda TCO i dalej obwód zewnętrzny, tzw. transfer wsteczny (ang. *back transfer*), powoduje tzw. zwarcie wewnętrzne ogniwa (ang. *internal short circuit*) i w efekcie bezproduktywne rozproszenie energii zaadsorbowanych fotonów. Zjawisko to nie prowadzi co prawda do uszkodzenia ogniwa, jednak w sposób znaczący upośledza jego działanie.



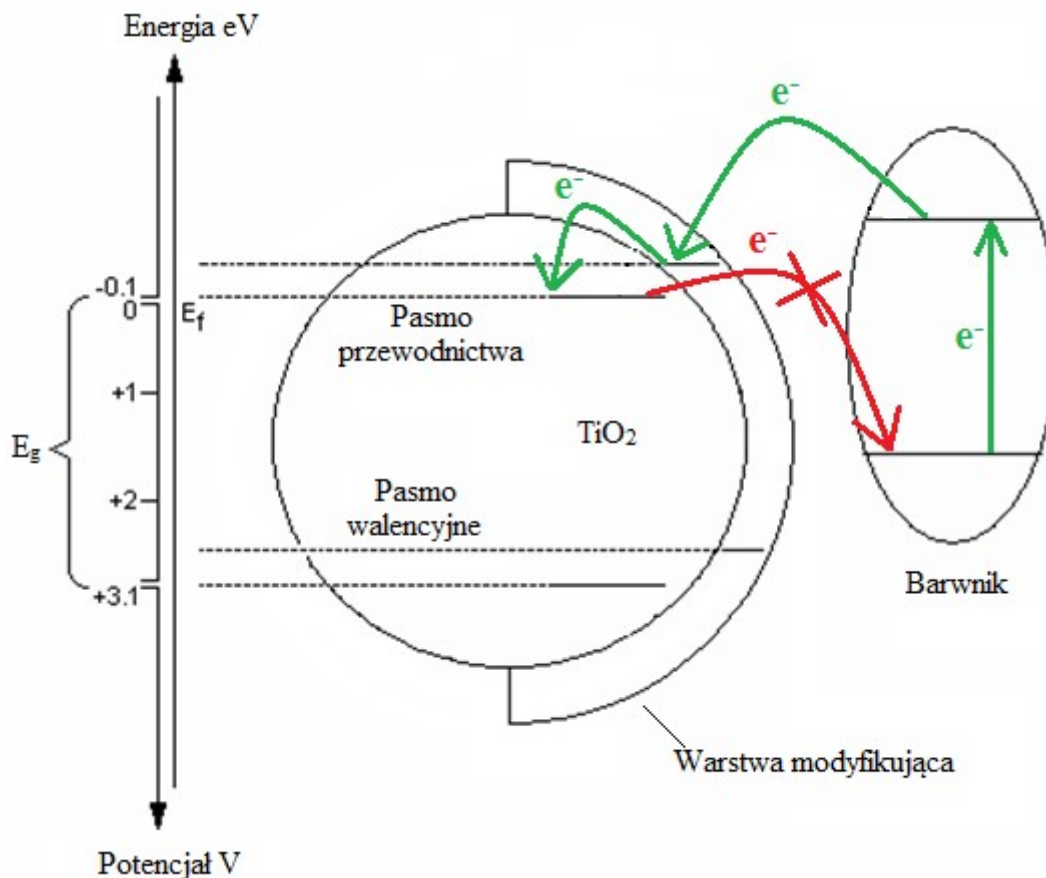
**Rysunek 1.** Schemat budowy i działania ogniwa typu DSSC

W ostatnich kilkunastu latach prowadzono szereg badań w celu usprawnienia ogniw poprzez zahamowanie rekombinacji wewnątrz układu, polegających na takim zmodyfikowaniu elektrody, aby wytworzyć barierę energetyczną pomiędzy warstwą półprzewodnika, a cząsteczkami barwnika i/lub elektrolitu. Efekt ten można osiągnąć poprzez powierzchnię

modyfikację porowatej elektrody nanosząc na nią cienką warstwę izolatora [9-11] lub półprzewodnika charakteryzującego się potencjałem przewodnictwa niższym od potencjału pasma przewodnictwa materiału modyfikowanej elektrody, jednakże potencjał ten musi być wciąż mniej negatywny od potencjału cząsteczki barwnika w stanie wzbudzonym [6, 12, 13]. Jeżeli powierzchnia elektrody  $\text{TiO}_2$  zostanie poryta cienką warstwą izolatora elektrony wzbudzone w trakcie wstrzykiwania wykorzystują tzw. efekt tunelowy aby przedostać się do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ . Wymaga to dużej różnicy potencjałów pomiędzy stanem wzbudzonym barwnika i pasmem przewodnictwa elektrody, jednakże po przeskoku elektron znajduje się w pułapce potencjału (ang. *electron trapping*) i nie może zaistnieć proces transferu wstecznego. W przypadku modyfikacji półprzewodnikiem (rys. 2), wstrzyknięcie elektronu ze wzbudzonego barwnika do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  wciąż może łatwo zachodzić, zarówno z wykorzystaniem, jak i z pominięciem pasma przewodnictwa warstwy zewnętrznej. Elektrony, które znajdują się w paśmie przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ , będą miały potencjał przypadający na pasmo wzbronione (ang. *bandgap*;  $E_g$ ) zewnętrznej warstwy modyfikowanej elektrody, co uniemożliwi wsteczny ruch elektronu i spowoduje, iż uprzywilejowanym stanie się jego transfer w kierunku obwodu zewnętrznego, wpływając na wzrost sprawności ogniwa.

W ramach prac **H1** oraz **H2** przeprowadzono badania nad wpływem modyfikacji powierzchni elektrody pracującej w DSSC tlenkiem tytanu domieszkowanym jonami lantanowców lub skandowców na sprawność ogniw i było to pierwsze w świecie takie zastosowanie  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego jonami metali ziem rzadkich. Modyfikowanie porowatych elektrod  $\text{TiO}_2$  przy pomocy prostej metody impregnacji równomolowym roztworem wodnym chlorku tytanu(IV) i soli lantanowca znacznie wpływało na ich właściwości, zarówno elektronowe, jak i chemiczne, co wyraźnie przekładało się na aktywność ogniw zbudowanych z ich wykorzystaniem. W pracy **H1** jako substancji domieszkującej użyto soli gadolinu(III), którego wpływ na właściwości elektronowe fotokatalizatorów opartych na  $\text{TiO}_2$  był wzmiankowany w literaturze światowej [14, 15], jednakże nie opisywano wcześniej efektów domieszkowania  $\text{TiO}_2$  gadolinem w układach DSSC. Przeprowadzone badania pozwoliły zaobserwować, iż pokrycie powierzchni elektrody cienką warstwą  $\text{TiO}_2$  zawierającego domieszkę jonów  $\text{Gd}^{3+}$  podnosi sprawność konwersji fotowoltaicznej zbudowanego ogniwa o 34%, w porównaniu z ogniwem niemodyfikowanym. Dodatkowo, wzrost wydajności ogniwa zaobserwowano pomimo wyraźnego zmniejszenia ilości zaadsorbowanego sensybilizatora, co

jest, co do zasady, negatywnym zjawiskiem i z reguły skutkuje pogorszeniem parametrów ogniwa [2].



**Rysunek 2.** Mechanizm działania półprzewodnikowej warstwy blokującej ruch wsteczny elektronów w ogniwie DSSC.

W opisanym przypadku wywnioskowano, iż wytworzona bariera potencjału na tyle skutecznie powstrzymywała transfer wsteczny elektronów, że nawet towarzyszące przeprowadzonym modyfikacjom osłabienie zdolności adsorbowania sensybilizatora przez otrzymany materiał, a w konsekwencji potencjalnie mniejsza liczba wstrzykiwanych elektronów, nie obniżyły sprawności uzyskanych ogniw. Powstanie wspomnianej wyżej bariery potencjału potwierdzono na podstawie analizy widm elektronowych wykonanych techniką odbiciową, w których elektrody modyfikowane wykazywały nieznaczne przesunięcie hipsokromowe krawędzi absorpcji, co dowodzi poszerzeniu pasma wzbronionego względem materiału wyjściowego i może prowadzić do sytuacji omówionej powyżej i przedstawionej na rys. 2. Badania przeprowadzone z zastosowaniem spektroskopii impedancyjnej, opisane w pracy **H2**, nie potwierdziły jednak wcześniejszych wniosków dotyczących tworzenia bariery potencjału,

a ponadto stwierdzono, iż ogniwo zawierające domieszki gadolinu jest sprawniejsze od niemodyfikowanego wyłącznie w warunkach mało intensywnego oświetlenia ( $< 50 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ ), które stosowano podczas badań podsumowanych w publikacji **H1**, natomiast podczas naświetlania wiązką symulatora solarnego o intensywności jednego słońca (ang. *one sun*;  $100 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ ) ogniwo modyfikowane Gd charakteryzuje się relatywnie mniejszą sprawnością niż referencyjne. Powyższe obserwacje pozwoliły na sformułowanie przypuszczenia, iż domieszkowanie gadolinem może być stosowane w przypadku wytwarzania ogniw, które miałyby znaleźć zastosowanie w warunkach mniej intensywnego oświetlenia (np. w sztucznie oświetlanych pomieszczeniach). Dodatkowo niestandardowe zachowanie materiałów zawierających Gd oraz uzyskane wyniki stały się inspiracją do napisania pracy przeglądowej **H3**, systematyzującej ówczesny stan wiedzy na temat zastosowania  $\text{TiO}_2$  domieszkowanego Gd w procesach fotoenergetycznych.

W publikacji **H2**, oprócz kontynuacji prac nad domieszkami Gd, opisano wyniki badań wpływu domieszkowania zewnętrznej warstwy  $\text{TiO}_2$  jonami pozostałych lantanowców oraz jonami skandowców (z pominięciem promieniotwórczych prometu i aktynu). Modyfikowanie powierzchni elektrod pracujących dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich miało różny wpływ na sprawność zbudowanych ogniw. Oprócz Gd, również zastosowanie dodatku takich pierwiastków jak Sc, Y, Pr, Sm, Eu, Dy i Tm prowadziło do obniżenia sprawności badanych urządzeń, natomiast domieszki pozostałych pierwiastków, tj. La, Ce, Nd, Tb, Ho, Er, Yb i Lu prowadziły do zwiększenia wydajności procesu fotokonwersji. Na podstawie prac doświadczalnych, a w szczególności eksperymentów spektroskopii impedancyjnej i UV-Vis stwierdzono, iż utworzenie zewnętrznej bariery potencjału nie zawsze jest związane z poszerzeniem pasma wzbronionego materiału i nie zawsze jest przyczyną wzrostu wydajności badanego ogniwa. Twierdzenie to najlepiej ilustruje porównanie dwóch najwydajniejszych z przebadanych układów, tj. modyfikowanych jonami Ce i Yb. W przypadku Ce zaobserwowano znaczny wzrost całkowitej rezystancji wewnętrznej ogniwa, co jednoznacznie wskazuje na utworzenie bariery potencjału, jednakże wartość  $E_g$  uległa wyraźnemu obniżeniu, domieszkowanie Yb powodowało natomiast wzrost  $E_g$ , mieszczący się w granicach błędu statystycznego zastosowanej techniki pomiarowej, jednak całkowita rezystancja wewnętrzna uległa znacznemu obniżeniu. W obu przypadkach zaobserwowano jednak znaczny wzrost wydajności badanych ogniw, tj. o 31,4 i 30,2% (względem niemodyfikowanego ogniwa referencyjnego), odpowiednio dla układów domieszkowanych Ce i Yb. Wywnioskowano, iż

w obu tych przykładach występują różne mechanizmy wpływające na poprawę sprawności ogniw. W przypadku Ce najprawdopodobniej powstająca bariera potencjału zgodnie z oczekiwaniami zahamowuje procesy rekombinacji, a obserwowane zmniejszenie szerokości pasma wzbronionego spowodowane jest znacznie niższym potencjałem pasma walencyjnego utworzonej warstwy, jednocześnie potencjał jej pasma przewodnictwa jest również nieznacznie niższy od potencjału tego pasma w materiale modyfikowanym, dzięki czemu może istnieć skuteczne blokowanie transferu wstecznego elektronów, a nie jest jednocześnie zakłócany proces wstrzykiwania. Zastosowanie Yb prowadzi natomiast do zwiększenia wydajności transportu elektronów przez elektrodę (zmniejszenie rezystancji wewnętrznej), a jednocześnie modyfikacja ta może prowadzić do wydajniejszego rozpraszania światła i w konsekwencji te dwa efekty pozwalają zaobserwować podniesienie sprawności ogniwa.

Niezwykle ważną cechą elektrod stosowanych w DSSC wpływającą, oprócz składu chemicznego, na wydajność procesu fotokonwersji jest ich struktura. Najlepszym tego dowodem jest fakt, iż urządzenia typu DSSC znane były już w połowie lat 70-tych XX wieku, jednakże nie wiązano z nimi wielkich nadziei ze względu na ich znikomą sprawność, osiągającą wartości poniżej 1% [2]. Kluczem do sukcesu okazało się zastosowanie przez O'Regana i Grätzel'a porowatej elektrody półprzewodnikowej o wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej w miejsce używanych wcześniej elektrod niemalże dwuwymiarowych (o znikomej powierzchni właściwej) [5]. Efektem takiego zabiegu było prawie 1000-krotne zwiększenie wydajności sorpcji sensybilizatora i w konsekwencji znacznie efektywniejsza absorpcja fotonów światła wzbudzającego, co bezpośrednio przełożyło się na blisko 10-krotny wzrost wydajności procesu fotowoltaicznego w tego typu urządzeniach. W typowej procedurze wytwarzania elektrod pracujących w DSSC wykorzystuje się pastę będącą zawiesiną nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w medium organicznym o znacznej lepkości (np. w glikolu etylenowym z dodatkiem kwasu cytrynowego, w terpineolu z dodatkiem etylocelulozy, itp.), którą rozprowadza się na powierzchni FTO, a następnie poddaje obróbce termicznej w celu pozbycia się substancji organicznych i utrwalenia struktury elektrody. Badania opisane przez Zukałową i jej współpracowników wykazały jednoznacznie, iż wytworzenie elektrody o uporządkowanej strukturze mezoporowatej może prowadzić do znacznego przyrostu sprawności ogniw [16]. Prace te zapoczątkowały nowy nurt badań skupiających się na tworzeniu elektrod o strukturze uporządkowanej, co wymaga znacznie precyzyjniej określonych warunków wytwarzania warstw półprzewodnika. W literaturze światowej dominują publikacje, w których stosuje się



formy  $\text{TiO}_2$  o słabo rozwiniętej powierzchni właściwej, a sama struktura porowata elektrody tworzona jest dopiero podczas wygrzewania pasty naniesionej na FTO [17]. Istnieje również szereg doniesień opisujących procedury polegające na syntezowaniu  $\text{TiO}_2$  o strukturze mezoporowatej i użyciu takiego materiału do wytworzenia elektrody. Pozwala to na uzyskanie czegoś w rodzaju dwustopniowej struktury mezoporów, w której pierwszym stopniem jest struktura samego  $\text{TiO}_2$ , a drugim ta tworząca się podczas ostatecznego formowania elektrody [18].

Klasyczne podejście do syntezy nieorganicznych materiałów mezoporowatych, w tym także  $\text{TiO}_2$ , zakłada zastosowanie substancji pomocniczych tzw. templatów (ang. *template*) pozwalających skutecznie kontrolować kształt i strukturę porów [19]. W tej roli najczęściej występują substancje powierzchniowo czynne zdolne do tworzenia micel w środowisku prowadzenia reakcji. Podczas formowania struktury materiału następuje obudowywanie micel materiałem nieorganicznym (np.  $\text{TiO}_2$ ) z wytworzeniem tzw. mezostruktury, którą następnie poddaje się obróbce termicznej lub ekstrakcyjnej w celu pozbycia się templatów, a pozostały szkielet nieorganiczny stanowi materiał mezoporowaty [20]. Ten ostatni etap jest niestety dość znacznym obciążeniem dla środowiska naturalnego gdyż, w przypadku obróbki termicznej, generuje on zanieczyszczenia powietrza i jest energochłonny, procesy ekstrakcyjne z kolei powodują powstawanie odpadów chemicznych i wymagają stosowania znacznych ilości rozpuszczalników organicznych. Dlatego też zasadnym wydaje się poszukiwanie alternatywnych, bardziej ekologicznych metod otrzymywania materiałów mezoporowatych, szczególnie  $\text{TiO}_2$ , który, między innymi, znajduje zastosowanie w procesach upatrywanych jako przyszłościowe w dziedzinie przyjaznych środowisku odnawialnych źródeł energii. Alternatywą taką może być synteza beztemplatowa bazująca na procesach samoorganizacji tlenku tytanu, którą można wywołać w odpowiednich warunkach. Metody takie są sporadycznie opisywane w literaturze, a otrzymywane struktury mezoporowate przeważnie nie wykazują uporządkowania przestrzennego lub jest to uporządkowanie krótkiego zasięgu. W ostatnich latach metodami beztemplatowymi syntetyzuje się tlenki tytanu w postaci cienkich filmów, mezoporowatych struktur sferycznych oraz różnokształtnych nanocząstek [21-24].

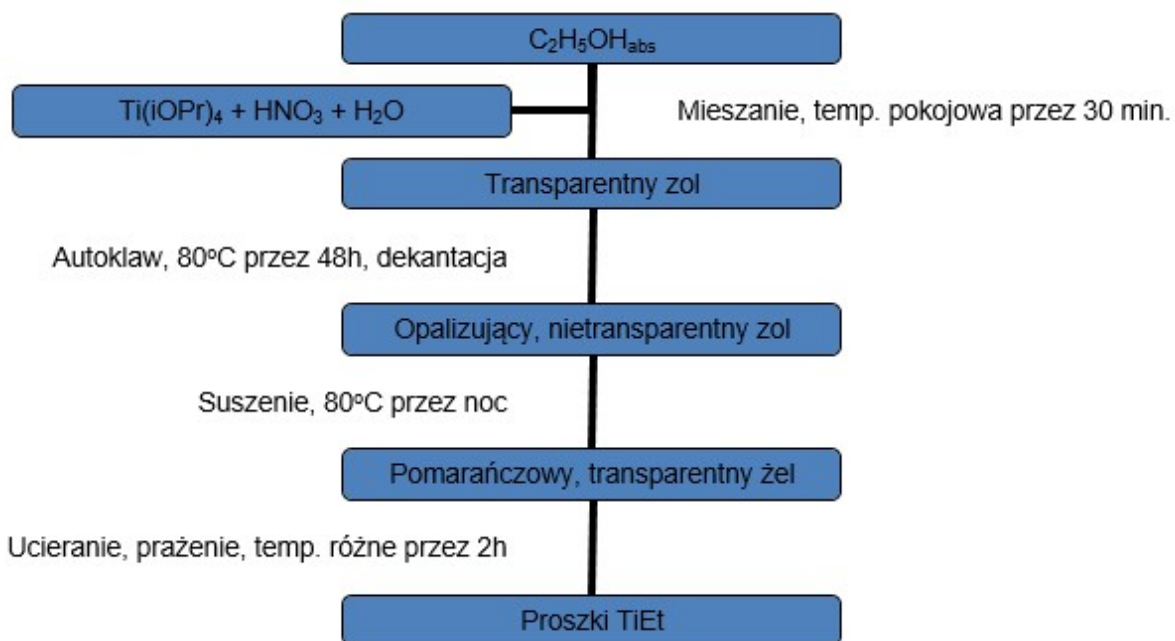
Niskotemperaturowy proces kontrolowanej hydrolizy tetraizopropoksytanu(IV) wykonywany w warunkach alkotermałnych i prowadzący do otrzymania nowych mezoporowatych materiałów  $\text{TiO}_2$  o dobrze wykształconej strukturze anatazu i wykazujących, w zależności od temperatury obróbki post-syntetycznej, brak uporządkowania lub

uporządkowanie strukturalne krótkiego zasięgu opisany został w pracy **H4** (Rys. 3). Opracowana metoda syntezy nie wymaga użycia templaty i pozwala na dostrajanie właściwości fizykochemicznych finalnego produktu, a struktura mezoporowata wykazuje się znaczną trwałością termiczną. Nowością jest prowadzenie procesu w niskiej temperaturze, co pozwala na znaczne obniżenie zużycia energii w trakcie syntezy. Formowanie uporządkowanej struktury mezoporowatej o wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej, sięgającej  $237 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , obserwowano już w surowym produkcie syntezy i zostaje ona zachowana podczas prażenia aż do  $400^\circ\text{C}$ . Od tej temperatury rozpoczyna się zaburzenie uporządkowania struktury wywołane formowaniem doskonałej struktury krystalicznej anatazu, połączonym ze znacznym wzrostem wielkości kryształitów, jednakże budowa mezoporowata jest trwała aż do  $500^\circ\text{C}$ . Proces rekrytalizacji prowadzi ostatecznie, w temperaturze co najmniej  $600^\circ\text{C}$ , do zniszczenia struktury mezoporowatej i wytworzenia materiału nieporowatego o znikomej powierzchni właściwej. Produkt omawianej syntezy zawierał również pozostałości rozpuszczalnika (etanolu) zaadsorbowane na powierzchni w formie grup alkoksylowych. Ugrupowania te ulegają utlenieniu w procesie prażenia, tworząc w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  depozyt węglowy, który znacząco wpływa na właściwości elektronowe materiału oraz zmniejszenie szerokości pasma wzbronionego, w wyniku czego zmienia się jego obraz absorpcyjny w zakresie UV-Vis. Tworzenie depozytu węglowego nie wpływa natomiast na strukturę oraz powierzchnię właściwą materiału, a ponadto daje się on łatwo usunąć podczas prażenia w wyższych temperaturach.

Ogniwa DSSC wytworzone z wykorzystaniem substancji zsyntezowanych za pomocą opracowanej metody wykazują się dobrą wydajnością procesu fotowoltaicznego, która jest ściśle powiązana z właściwościami poszczególnych materiałów użytych do wytworzenia ogniw (Tabela 1). Najlepszą sprawnością odznaczają się ogniwa wykonane z materiału prażonego w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ , który charakteryzował się strukturą mezoporowatą nieuporządkowaną i jednocześnie idealnie wykształconą fazą anatazu. Porowatość tego materiału była kluczowym elementem wpływającym na wydajność ogniw, czemu dowodzi porównanie z ogniwami zbudowanymi w oparciu o nieporowaty  $\text{TiO}_2$ , uzyskany poprzez prażenie w  $600^\circ\text{C}$ , gdyż pomimo w równym stopniu wykształconej fazy anatazu nie posiadał on budowy mezoporowatej, co skutkowało prawie dwukrotnym zmniejszeniem wydajności fotokonwersji. Podstawową przyczyną takiego zachowania powyższego układu jest, wynikająca ze zmniejszenia powierzchni właściwej, znacznie słabsza zdolność do adsorbowania



sensybilizatora, co w istotny sposób wpływa na sprawność ogniów typu DSSC [2]. Tutaj ewidentnie ujawnia się przewaga struktury mezoporowatej, która sprzyja wydajniejszej sensybilizacji elektrody  $\text{TiO}_2$  prowadząc do sytuacji, w której ogniwa wytworzone z porowatych substancji wykazują się wyższą sprawnością.



**Rysunek 3.** Schemat beztemplatowej syntezy mezoporowatego  $\text{TiO}_2$  (H4).

Tabela 1. Parametry fotowoltaiczne ogniów opartych na materiałach syntezowanych w środowisku etanolowym.

Materiał	$J_{\text{SC}}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{\text{OC}}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$N_{\text{dye}}$ ( $10^{-8}$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
TiEt80	8,2	670	60,57	3,33	5,73
TiEt100	8,7	666	57,28	3,30	5,75
TiEt200	11,2	667	58,94	4,39	5,73
TiEt300	8,7	640	61,55	3,42	5,80
TiEt400	9,4	634	61,06	3,65	5,78
TiEt500	11,6	703	61,68	5,03	5,71
TiEt600	5,6	780	59,79	2,61	3,29

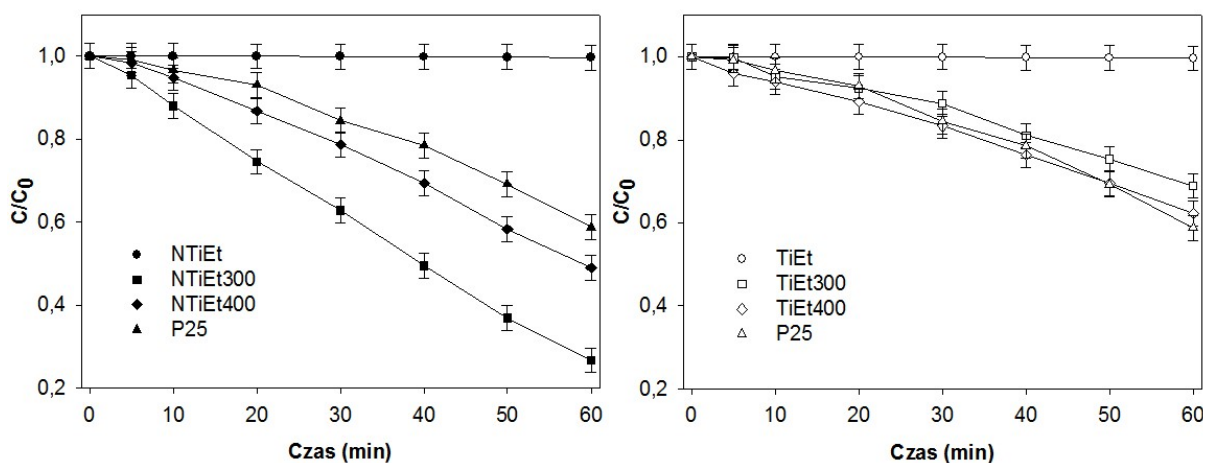
$J_{\text{SC}}$  – gęstość fotoprądu;  $V_{\text{OC}}$  – fotopotencjał; FF – fill factor,  $\eta$  – wydajność fotokonwersji;  $N_{\text{dye}}$  – ilość zaadsorbowanego barwnika

Relatywnie wysoką wydajnością charakteryzowały się również ogniwa zbudowane w oparciu o opisany wyżej materiał posiadający depozyt węglowy, nieznacznie tylko ustępując tym otrzymywanym w temperaturze 500°C. Obecność substancji węglowej miała kluczowy wpływ na efektywność działania układu, usprawniając transport elektronów wstrzykniętych do TiO<sub>2</sub> z cząsteczek barwnika. Taka właściwość tego typu ogniwa pozwala wysunąć wniosek, że wytwarzanie substancji zawierających pewne ilości zanieczyszczeń, ale dających zadowalającą sprawność, może być w przyszłości bardziej uzasadnione z punktu widzenia ekonomii i ochrony środowiska (niższa energochłonność procesu) niż otrzymywanie materiałów nieznacznie bardziej wydajnych, ale wyraźnie kosztowniejszych i bardziej obciążających środowisko na etapie wytwarzania (wymagających wyższych temperatur do przygotowania materiału elektrodowego).

Zastąpienie, w opracowanej procedurze, etanolu alkoholami o innej długości łańcucha węglowego (C1, C3 i C4), przy jednoczesnym zachowaniu pozostałych parametrów syntezy prowadziło do otrzymania dobrze zdefiniowanych materiałów mezoporowatych w przypadku alkoholi C3 i C4 oraz mikroporowatych o złożonej strukturze i wysokiej powierzchni właściwej w przypadku metanolu (**H5**). Substancje otrzymane w obecności alkoholi o dłuższych łańcuchach charakteryzowały się również dobrze wykształconą strukturą anatazu, natomiast w przypadku metanolu formowała się ona dopiero podczas post-syntetycznej obróbki termicznej, przy czym bezpośredni produkt syntezy wykazywał amorficzność. Zbudowane w oparciu o tę grupę materiałów ogniwa DSSC nie wykazywały, w większości przypadków, wyższej sprawności od tych uzyskanych z wykorzystaniem etanolu, a biorąc pod uwagę fakt, iż przy konstruowaniu urządzeń fotowoltaicznych użyto wydajniejszego sensybilizatora niż we wcześniejszych badaniach, można stwierdzić, że były one znacząco słabsze. Obserwacje te pozwalają sformułować wniosek, że patrząc przez pryzmat zastosowania syntezowanych materiałów w DSSC etanol jest najodpowiedniejszym rozpuszczalnikiem do prowadzenia reakcji otrzymywania mezoporowatego TiO<sub>2</sub> opisaną metodą beztemplatową, a ponadto jest mniej obciążający dla środowiska naturalnego.

Tlenek tytanu, ze względu na swoje właściwości fotoelektrochemiczne, dużą stabilność oraz niską toksyczność, stosowany jest powszechnie również w procesach fotokatalitycznych [25, 26]. Niestety relatywnie szerokie pasmo wzbronione (3,2 eV) sprawia, iż czysty TiO<sub>2</sub> absorbuje praktycznie wyłącznie światło z zakresu UV, co pozwala na

wykorzystanie jedynie 3-8% energii światła słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi [27, 28]. Dlatego, podobnie jak w przypadku DSSC, również w procesach fotokatalitycznych stosuje się technikę domieszkowania  $\text{TiO}_2$  w celu rozszerzenia zdolności absorpcji w kierunku światła widzialnego i tym samym zwiększenia wydajności procesów fotokatalitycznych. Oprócz domieszkowania kationowego (jonami metali) powodującego najczęściej zmiany w potencjale pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ , stosuje się domieszkowanie anionowe (atomami B, N, F, S itp.) powodujące zwężenie pasma wzbronionego bez ingerencji w potencjał pasma przewodnictwa co pozwala utrzymać potencjał redukcyjny wzbudzonych elektronów na odpowiednim poziomie [26, 28, 29]. Aktywność fotokatalizatora uzależniona jest również od jego powierzchni właściwej i krystaliczności. Im większa jest powierzchnia właściwa fotokatalizatora, tym wyższa powinna być jego aktywność, jednakże duża powierzchnia generuje znaczne ilości defektów powierzchniowych, co z kolei sprzyja bezproduktywnej rekombinacji wzbudzonych elektronów z dziurami elektronowymi. Zmniejszeniu ilości defektów powierzchniowych sprzyja wyższy stopień krystaliczności materiału. Niestety wysoki stopień krystaliczności osiąga się w procesach wysokotemperaturowych, które najczęściej prowadzą do zaburzenia struktury mezoporów i obniżenia powierzchni właściwej materiału. Dlatego też synteza wydajnych mezoporowatych fotokatalizatorów wymaga znalezienia swego złotego środka, który pogodzi wysoki stopień krystaliczności  $\text{TiO}_2$  z rozwiniętą powierzchnią właściwą materiału [26].



**Rysunek 4.** Porównanie aktywności materiałów domieszkowanych azotem (NTiEt300 i NTiEt400; **H6**) z niemodyfikowanymi (TiEt300 i TiEt400; **H4**) oraz katalizatorem komercyjnym (P25) w procesie fotokatalitycznego utleniania błękitu metylenowego.

Przeprowadzone przeze mnie badania wykazujące przydatność opracowanej wcześniej beztemplatowej metody syntezy mezoporowatego  $\text{TiO}_2$ , po odpowiednim jej zmodyfikowaniu, do otrzymywania aktywnego fotokatalitycznie materiału zawierającego domieszki anionowe atomów azotu opisane zostały w pracy **H6**. Nieznaczna modyfikacja procedury, polegająca na wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej mocznika, pozwala na wbudowanie w strukturę  $\text{TiO}_2$  niewielkich ilości atomów azotu, co znacznie wpływa na właściwości otrzymanego materiału. Najważniejszym rezultatem wprowadzonych domieszek, z punktu widzenia efektywności fotokatalitycznej, jest wyraźne przesunięcie batochromowe krawędzi absorpcji oraz podwyższenie zdolności absorpcyjnych otrzymanych materiałów domieszkowanych w zakresie światła widzialnego w porównaniu z opisywanymi w pracy **H4** materiałami odniesienia. Jednocześnie materiały modyfikowane wykazały się wysokim stopniem krystaliczności oraz budową mezoporowatą, ale o mniejszej powierzchni właściwej niż substancje niemodyfikowane. Powyższe efekty spowodowały, iż otrzymane fotokatalizatory wykazywały wysoką aktywność w procesie fotoutleniania błękitu metylenowego - modelowego zanieczyszczenia wody. Wydajność procesu fotoutleniania była również znacząco wyższa w porównaniu z komercyjnym fotokatalizatorem P25, stanowiącym literaturowy standard, do którego najczęściej odnosi się nowo wytworzone układy (patrz rys. 4).

Wykonując dodatkowe testy fotokatalitycznego utleniania kwasu octowego z wytworzeniem tlenku węgla(IV) udowodniono, iż aktywność badanych fotokatalizatorów wynika z procesu generowania fotoindukowanych ładunków i sprawnej separacji par elektron-dziura elektronowa wewnątrz fotokatalizatora i nie jest jednocześnie przypadkowym efektem wtórnego procesu fotosensybilizacji za pomocą absorbującego w zakresie widzialnym błękitu metylenowego, który to proces był wcześniej obserwowany przez niektórych badaczy [30].

### **2.3.3. Otrzymywanie i zastosowanie syntetycznych polipirydylowych kompleksów rutenu(II) oraz barwników naturalnych jako sensybilizatorów w ogniach DSSC. (H7-H9 oraz H12)**

Zastosowanie w ogniach DSSC porowatej elektrody półprzewodnikowej stało się kamieniem milowym w rozwoju tej technologii, jednakże światowi badacze są zgodni co do faktu, iż najważniejszą rolę w całym układzie pełni sensybilizator [2]. Główne cechy jakimi powinien charakteryzować się barwnik sensybilizujący są następujące:

- zdolność do absorpcji w szerokim zakresie światła widzialnego;

- tworzenie silnego wiązania z powierzchnią półprzewodnika;
- wydajne wstrzykiwanie elektronów do pasma przewodnictwa półprzewodnika;
- długoterminowa stabilność w warunkach pracy ogniwa.

Powyższe warunki całkiem dobrze spełniają polipirydyłowe kompleksy rutenu, a w szczególności trzy barwniki znane w literaturze (rys. 5) jako N3, N719 i *black dye* oraz ich pochodne. Ogniwa sensybilizowane wspomnianymi kompleksami osiągają maksymalne sprawności, wynoszące odpowiednio 10,0, 11,2 oraz 10,4% i pomimo, iż są to jedne z najwyższych wydajności osiągniętych przez układy DSSC, wciąż są one dalekie od oczekiwań oraz poziomów pozwalających na komercjalizację tej technologii [2, 31, 32]. Głównym nurtem badań nad kompleksami rutenu, mających na celu zwiększenie wydajności procesu fotokonwersji, jest modyfikacja strukturalna ligandów polipirydyłowych w taki sposób, aby zwiększyć zdolność kompleksu do absorpcji fotonów, usprawnić separację ładunku oraz wstrzykiwanie elektronów. Modyfikacje, w przeważającej większości, skupiają się na „przebudowywaniu” ligandów pomocniczych a nie kotwiczących cząsteczkę do powierzchni elektrody. Dysproporcję pomiędzy pracami nad tymi dwoma grupami ligandów najlepiej obrazuje fakt, że spośród tysięcy prac poświęconych projektowaniu i/lub modyfikowaniu barwników rutenowych, zaledwie kilka opisuje nowe ligandy kotwiczące (nie uwzględniając prac poświęconych modyfikowaniu samych grup kotwiczących poprzez zastępowanie najpopularniejszych grup karboksylowych innymi, takim jak fosforanowe, sulfonowe itp. [2]). Jedną z koncepcji modyfikacji ligandów kotwiczących jest rozbudowywanie ich struktury poprzez wprowadzanie sprzężonych układów wiązań wielokrotnych, mających na celu usprawnienie transportu elektronów wewnątrz cząsteczki w kierunku elektrody półprzewodnikowej [33, 34].

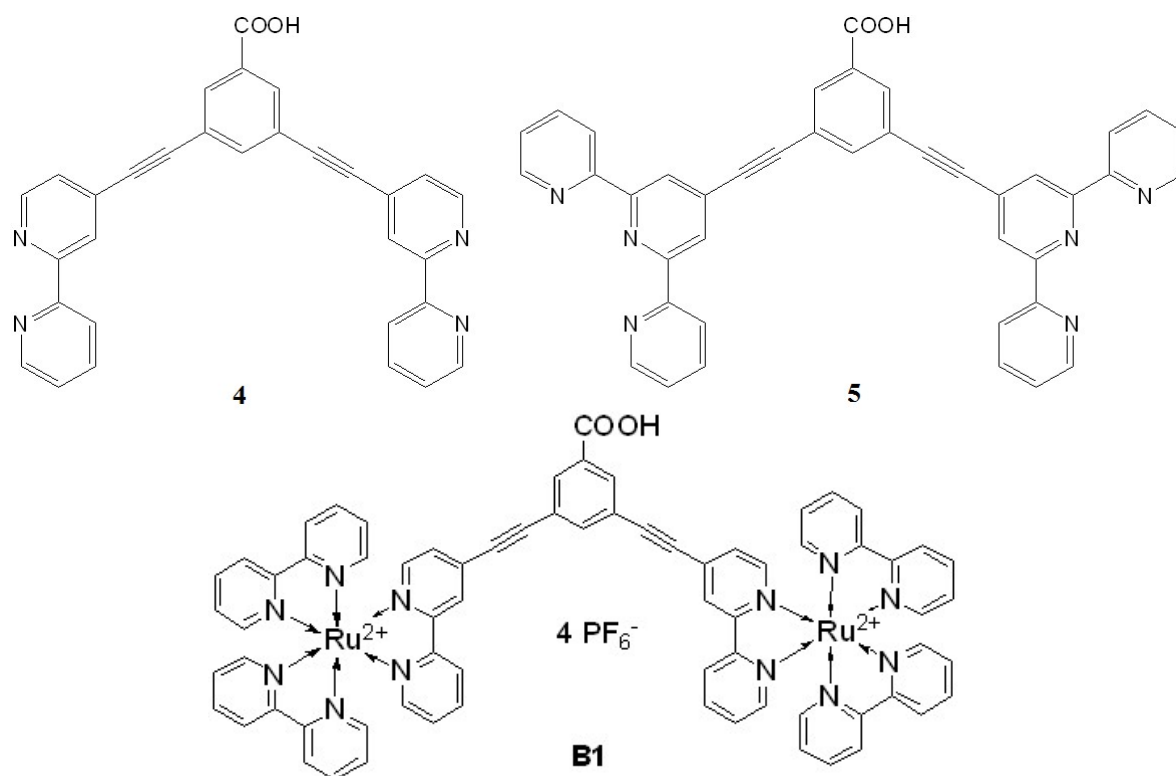
W pracy **H7** opisano syntezę nowych dendrymerycznych ligandów polipirydyłowych **4** i **5** (rys. 6), mogących znaleźć zastosowanie jako addendy kotwiczące przy otrzymywaniu sensybilizatorów ogniwa DSSC. Cząsteczki zaprojektowano w ten sposób, aby oprócz posiadanego rozbudowanego układu sprzężonych wiązań wielokrotnych, każda z nich była zdolna do kompleksowania dwóch atomów rutenu, dzięki czemu uzyskany sensybilizator mógłby absorbować fotony z nawet dwukrotnie wyższą skutecznością, niż analogiczne kompleksy jednocentrowe opisane w literaturze (np. **1**, **2** i **3** z rys. 5), przy jednoczesnym zachowaniu ich pozostałych właściwości. Koncepcję tą zrealizowano syntezując barwnik

**B1** (rys. 6) zawierający ligand **4**, a wyniki badań opisano w pracy **H8**. Zgodnie z oczekiwaniami otrzymany związek znacznie wydajniej absorbuje światło, zarówno w zakresie nadfioletu, jak i widzialnym (około dwu i pół krotnie wyższy współczynnik ekstynkcji w maksimum absorpcji z zakresu widzialnego), ponadto maksimum absorpcji w zakresie widzialnym uległo przesunięciu w kierunku fal dłuższych, a pasmo absorpcji uległo wyraźnemu poszerzeniu zwiększając wydajność pochłaniania światła, w porównaniu z analogicznym jednocentrowym barwnikiem komercyjnym. Nowy sensybilizator charakteryzuje się ponadto znacznie dłuższym czasem życia stanu wzbudzonego, co jednoznacznie świadczy o jego większej stabilności i lepszej separacji ładunków w cząsteczce co powinno pozytywnie wpływać na wydajność ogniwa sensybilizowanego tym barwnikiem. Testy sprawności urządzeń DSSC sensybilizowanych barwnikiem **B1** wykazały znacznie niższą ich wydajność w porównaniu do kompleksu jednordzeniowego. Przyczyn takiego zachowywania badanego sensybilizatora jest co najmniej kilka. W pomiarach impedancyjnych stwierdzono, między innymi, zwiększoną rezystancję wewnętrzną ogniwa, której przyczyna może leżeć w dłuższej drodze jaką fizycznie musi pokonać elektron, podczas procesu wstrzykiwania do materiału półprzewodnikowego. Ponadto na podstawie tych samych eksperymentów zauważono, iż szacunkowy czas życia elektronu po wstrzyknięciu jest niemalże dwukrotnie krótszy niż w przypadku ogniwa modelowego, co wskazuje na łatwiejszą rekombinację w układach sensybilizowanych **B1**. Dodatkowo badając widma emisyjne, obserwowano przesunięcie maksimum emisji w kierunku fal dłuższych, co może sugerować, iż energia poziomu wzbudzonego **B1** jest niższa niż związku odniesienia, a to może również wpływać na zmniejszenie skuteczności transferu elektronów do pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub>. Ostatnim stwierdzonym czynnikiem obniżającym sprawność badanych ogniwa może być niemalże dwukrotnie niższe stężenie cząsteczek barwnika **B1** na powierzchni elektrody, co skutecznie niweluje przewagę wydajności absorpcji światła widzialnego.

Do sensybilizacji układów DSSC, oprócz syntetycznych barwników, stosuje się również barwne ekstrakty roślinne [35]. Podstawowymi zaletami sensybilizatorów naturalnych są powszechność ich występowania, łatwość i niskie koszty pozyskania oraz odtwarzalność zasobów. Dodatkowo znacznie mniej kłopotliwa, niż w przypadku procesów wytwarzania sensybilizatorów syntetycznych, jest optymalizacja metod ekstrakcji barwników roślinnych w taki sposób, aby zminimalizować negatywny wpływ tego procesu na środowisko naturalne. W literaturze wzmiankuje się o dwóch metodach wprowadzania barwników naturalnych do ogniwa



słonecznych. Pierwsza z nich przewiduje wykorzystanie roztworów wyizolowanych i dobrze oczyszczonych pojedynczych związków lub grup związków, a druga użycie surowych ekstraktów roślinnych lub zwierzęcych zawierających pigmenty naturalne [35, 36]. Obie metody mają swoje zalety i wady które, na podstawie danych literaturowych, można w skrócie sprowadzić do tego, że pierwsza z nich pozwala na uzyskanie ogniw o wyższej sprawności, druga natomiast, jest mniej kłopotliwa, szybsza, czystsza i tańsza.



Rysunek 6. Polipirydylowe ligandy dendrymeryczne (**H7**) oraz dwucentrowy barwnik **B1** zawierający ligand **4** (**H8**).

W zbiorze prac poświęconych sensybilizacji ogniw substancjami pochodzenia naturalnego zastanawiający jest całkowity brak doniesień na temat badań prowadzonych z zastosowaniem ekstraktów uzyskanych z grzybów wielkoowocnikowych, które podobnie do roślin, mogą być doskonałym źródłem barwników o intensywnej absorpcji w zakresie światła widzialnego i jednocześnie występują równie pospolicie na dużych obszarach Ziemi. Przykładem są grzyby z rodzaju *Cortinarius* charakteryzujące się owocnikami o różnorodnych, intensywnych barwach, co wykorzystywane jest przez ludy nordyckie w tradycyjnych metodach barwienia tkanin [37] oraz szerokim rozpowszechnieniem na całym globie. Nigdy wcześniej nie zostały one przebadane pod kątem możliwości zastosowania ekstrahowanych

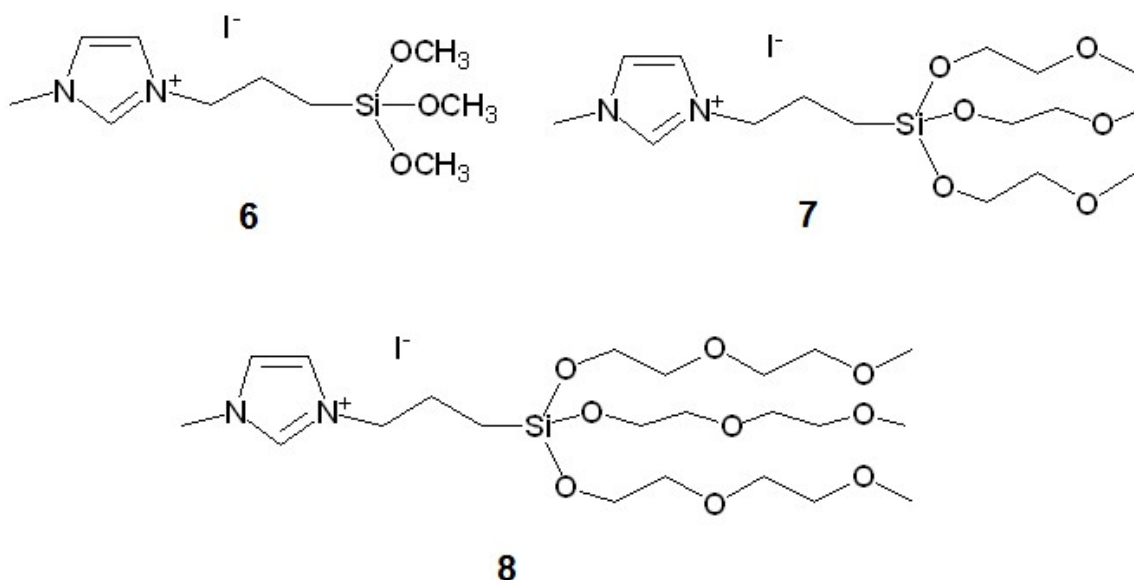
z nich barwników do sensybilizacji ogniw słonecznych, dlatego wykonano serię ogniw DSSC uczulanych ekstraktami z 4 gatunków grzybów z rodzaju *Cortinarius* zebranych w lasach północno-wschodniej Polski, a uzyskane wyniki badań opisano w pracy **H9**. Praca ta stanowi pierwsze naukowe doniesienie na ten temat. Otrzymane układy wykazały co prawda niewielką aktywność w procesie fotowoltaicznym, która ściśle powiązana była z wydajnością adsorpcji barwników zawartych w ekstraktach na powierzchni elektrody, jak również ze zdolnością do absorpcji światła widzialnego przez gotowe elektrody. Ponadto stwierdzono wpływ adsorpcji fotochemicznie nieaktywnych składników ekstraktów na obniżenie sprawności ogniw oraz szybką degradację niektórych sensybilizatorów w warunkach pracy układu.

#### **2.3.4. Synteza funkcjonalizowanych cieczy jonowych i ich zastosowanie jako składników elektrolitów w ogniwach DSSC. (H10 oraz H13)**

W elektrolitach stosowanych w DSSC rolę mediatora redoks stanowi para jonów jodek/trójjodek, która posiada optymalne parametry elektrochemiczne potrzebne do pracy w ogniwie [2]. Zastosowanie ciekłych elektrolitów jodkowych (najczęściej stanowiących roztwory jodu i jego soli w rozpuszczalnikach organicznych) ma jednakże swoje ograniczenia, z których najważniejsze to limit maksymalnego fotopotencjału możliwego do uzyskania przez pojedyncze ogniwo wynoszący około 0,9 V oraz niebezpieczeństwa i trudności technologiczne wywoływane przez sam fakt znajdowania się mediatorów w fazie ciekłej. Szczególnie uciążliwe, z punktu widzenia praktycznego, jest uzyskanie trwałej szczelności ogniw, często wynikające z wysokiej lotności stosowanych rozpuszczalników, powodującej niekontrolowany wzrost ciśnienia wewnątrz urządzeń w warunkach ich pracy oraz reaktywności jodu. Z tego powodu szereg projektów naukowych poświęconych jest poszukiwaniu elektrolitów, które przy zachowaniu wysokiego stopnia przewodnictwa, niskiej lepkości i odpowiedniego dopasowania do pozostałych składowych ogniwa, byłyby mniej lotne i co najmniej równie wydajne jak ich ciekłe odpowiedniki [38, 39]. Jednym z nurtów badań są prace nad zastosowaniem organicznych soli jodkowych o właściwościach cieczy jonowych mogących stanowić zarówno źródło jonów I<sup>-</sup>, jak i zastąpić, bądź znacznie ograniczyć stosowanie rozpuszczalnika. W doniesieniach literaturowych brak jednak było informacji o zastosowaniu w DSSC cieczy jonowych funkcjonalizowanych trójpodandami sililo-oligoeterowymi, które z powodzeniem używane były w akumulatorach litowo-jonowych, pozytywnie wpływając na ich parametry [40]. Prace nad wspomnianymi układami funkcjonalizowanymi, użytymi jako dodatek do elektrolitów DSSC, stanowiący jednocześnie źródło jonów jodkowych, opisano



w pracy **H10**. Badaniom poddano trzy nowe (zsyntezowane na potrzeby omawianych badań) pochodne jodku 1-metylo-3-propyloimidazolu (cieczy jonowej stanowiącej standardowy dodatek do elektrolitów) zawierające grupy trimetoksy-, tris(2-metoksyetoksy)- oraz tris(2-(2-metoksyetoksy)etoksy)-siliolowe (odpowiednio związki **6**, **7** i **8** na rys. 7).



Rysunek 7. Struktury funkcjonalizowanych cieczy jonowych będących pochodnymi jodku 1-metylo-3-propyloimidazolu (**H10**).

Opisywane cieczy jonowe wykazują się dobrą stabilnością termiczną i elektrochemiczną w temperaturach odpowiadających warunkom pracy ogniwa oraz przewodnictwem elektrycznym adekwatnym do zastosowań w DSSC. Otrzymane z ich użyciem elektrolity wykazują bardzo dobre przewodnictwo elektryczne, jednakże wydajności wykorzystujących je ogniwa odznaczają się nieznacznie niższymi wartościami, w porównaniu z elektrolitem porównawczym (zawierającym 1-metylo-3-propyloimidazol). Eksperymenty wykonane techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykazały, iż ogniwa z elektrolitami funkcjonalizowanymi mają niższe rezystancje całkowite, co może sugerować, że w warunkach pracy ogniwa przepływ ładunku w całym układzie przebiega wydajniej niż w przypadku elektrolitu odniesienia, jednakże niższa ostatecznie sprawność badanych urządzeń może być wywołana chętniej zachodzącymi w badanych układach niepożądanymi procesami rekombinacji.

### 2.3.5. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia pracy i elementy nowości naukowej

Do najważniejszych osiągnięć pracy w dziedzinie syntezy i charakterystyki modyfikowanego TiO<sub>2</sub> zaliczam:

- Zastosowanie oraz wyjaśnienie wpływu domieszkowania zewnętrznej warstwy modyfikującej elektrodę pracującą jonami lantanowców i skandowców na sprawność ogniw słonecznych DSSC;
- Opracowanie nowej, beztemplatowej metody syntezy TiO<sub>2</sub> o strukturze mezoporowatej;
- Określenie sprawności ogniw słonecznych DSSC w zależności od sposobu preparatyki mezoporowatego tlenku tytanu;
- Wykazanie, iż opracowana metoda syntezy TiO<sub>2</sub> pozwala na wprowadzenie strukturalnych domieszek azotu, co prowadzi do otrzymania wysoce wydajnych katalizatorów procesu fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń organicznych w wodzie.

W części pracy dotyczącej otrzymywania, charakterystyki i zastosowania barwików syntetycznych i naturalnych do sensybilizacji ogniw DSSC najważniejszymi osiągnięciami są:

- Opracowanie metod syntezy oraz otrzymanie nowego typu ligandów polipirydylowych o strukturze rozgałęzionej i potencjalnym zastosowaniu do wytworzenia dwucentrowych sensybilizatorów ogniw DSSC;
- Opracowanie metody syntezy, synteza i charakterystyka nowego dwucentrowego polipirydylowego kompleksu rutenu oraz zastosowanie go do sensybilizacji elektrody pracującej w DSSC;
- Zastosowanie po raz pierwszy w ogniwach DSSC ekstraktów z grzybów wielkoowocnikowych z rodzaju *Cortinarius*.

W kwestii syntezy cieczy jonowych w celu ich stosowania do sporządzania elektrolitów stosowanych w DSSC najważniejsze jest:

- Otrzymanie, po raz pierwszy, trzech funkcjonalizowanych układami sililo-oligoeterowymi, pochodnych 1-metylo-3-propyloimidazolu o właściwościach cieczy jonowych;
- Pierwsze zastosowanie cieczy jonowych jako składników elektrolitów w ogniwach DSSC charakterystyka pracy tych ogniw.

### 2.3.6. Cytowana literatura

- [1] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 6595-6663.
- [3] M. Grätzel, Sol-Gel Processed TiO<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 22 (2001) 7-13.
- [4] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qiu, Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 549-573.
- [5] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, 353 (1991) 737-740.
- [6] C. Kim, K.-S. Kim, H.Y. Kim, Y.S. Han, Modification of a TiO<sub>2</sub> photoanode by using Cr-doped TiO<sub>2</sub> with an influence on the photovoltaic efficiency of a dye-sensitized solar cell, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 5809-5814.
- [7] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2003) 145-153.
- [8] M. Grätzel, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1788-1798.
- [9] B.C. O'Regan, S. Scully, A.C. Mayer, E. Palomares, J. Durrant, The Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Barrier Layers in TiO<sub>2</sub>/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells Explored by Recombination and DOS Characterization Using Transient Photovoltage Measurements, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 4616-4623.
- [10] Z.-S. Wang, M. Yanagida, K. Sayama, H. Sugihara, Electronic-Insulating Coating of CaCO<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells: Improvement of Electron Lifetime and Efficiency, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2912-2916.
- [11] J.-H. Yum, S. Nakade, D.-Y. Kim, S. Yanagida, Improved Performance in Dye-Sensitized Solar Cells Employing TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes Coated with Metal Hydroxides, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 3215-3219.
- [12] J. Bandara, U.W. Pradeep, R.G.S.J. Bandara, The role of n-p junction electrodes in minimizing the charge recombination and enhancement of photocurrent and photovoltage in dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170 (2005) 273-278.
- [13] P. Wang, L. Wang, B. Ma, B. Li, Y. Qiu, TiO<sub>2</sub> Surface Modification and Characterization with Nanosized PbS in Dye-Sensitized Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 14406-14409.
- [14] A.-W. Xu, Y. Gao, H.-Q. Liu, The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *J. Catal.*, 207 (2002) 151-157.
- [15] J. Xu, Y. Ao, D. Fu, C. Yuan, Synthesis of Gd-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under mild condition and their photocatalytic activity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334 (2009) 107-111.
- [16] M. Zukulová, A. Zukal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, Organized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films Exhibiting Greatly Enhanced Performance in Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.*, 5 (2005) 1789-1792.
- [17] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, V. Loddo, Nanochemistry aspects of titania in dye-sensitized solar cells, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 838-844.

- [18] C.-H. Huang, Y.-T. Yang, R.-A. Doong, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> via sol-gel process for dye-sensitized solar cells, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142 (2011) 473-480.
- [19] P. Innocenzi, L. Malfatti, G.J.A.A. Soler-Illia, Hierarchical Mesoporous Films: From Self-Assembly to Porosity with Different Length Scales, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 2501-2509.
- [20] A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373-2420.
- [21] W. Huang, Y. Chen, C. Yang, Y. Situ, H. Huang, PH-driven phase separation: Simple routes for fabricating porous TiO<sub>2</sub> film with superhydrophilic and anti-fog properties, *Ceram. Int.*, 41 (2015) 7573-7581.
- [22] C. Nahm, H. Choi, J. Kim, S. Byun, S. Kang, T. Hwang, H. Hejin Park, J. Ko, B. Park, A simple template-free 'sputtering deposition and selective etching' process for nanoporous thin films and its application to dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology*, 24 (2013).
- [23] J. Low, B. Cheng, J. Yu, Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: a review, *Appl. Surf. Sci.*, 392 (2017) 658-686.
- [24] J. Ma, W. Ren, J. Zhao, H. Yang, Growth of TiO<sub>2</sub> nanoflowers photoanode for dye-sensitized solar cells, *J. Alloys Compd.*
- [25] J. Zhang, W. Fu, J. Xi, H. He, S. Zhao, H. Lu, Z. Ji, N-doped rutile TiO<sub>2</sub> nano-rods show tunable photocatalytic selectivity, *J. Alloys Compd.*, 575 (2013) 40-47.
- [26] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2891-2959.
- [27] M. Popa, D. Macovei, E. Indrea, I. Mercioniu, I.C. Popescu, V. Danciu, Synthesis and structural characteristics of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> aerogels, *Microporous Mesoporous Mater.*, 132 (2010) 80-86.
- [28] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, Enhanced Nitrogen Doping in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Nano Lett.*, 3 (2003) 1049-1051.
- [29] J. Fu, Y. Tian, B. Chang, F. Xi, X. Dong, Facile fabrication of N-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst with superior performance under visible light irradiation, *J. Solid State Chem.*, 199 (2013) 280-286.
- [30] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania, *Chem. Phys. Lett.*, 429 (2006) 606-610.
- [31] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382-6390.
- [32] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Gratzel, Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex, *Chem. Commun.*, (1997) 1705-1706.
- [33] T. Funaki, M. Yanagida, N. Onozawa-Komatsuzaki, Y. Kawanishi, K. Kasuga, H. Sugihara, Ruthenium (II) complexes with  $\pi$  expanded ligand having phenylene-ethynylene moiety as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 729-732.

- [34] D. Wang, R. Mendelsohn, E. Galoppini, P.G. Hoertz, R.A. Carlisle, G.J. Meyer, Excited State Electron Transfer from Ru(II) Polypyridyl Complexes Anchored to Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> through Rigid-Rod Linkers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 16642-16653.
- [35] N.A. Ludin, A.M. Al-Alwani Mahmoud, A. Bakar Mohamad, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, N.S. Abdul Karim, Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014) 386-396.
- [36] M. Shahid, I. Shahid ul, F. Mohammad, Recent advancements in natural dye applications: a review, *Journal of Cleaner Production*, 53 (2013) 310-331.
- [37] T. Bechtold, R. Mussak, *Handbook of Natural Colorants*, in, Wiley & Sons, New York, 2009, pp. 434.
- [38] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3099-3108.
- [39] H.-L. Hsu, C.-F. Tien, Y.-T. Yang, J. Leu, Dye-sensitized solar cells based on agarose gel electrolytes using allylimidazolium iodides and environmentally benign solvents, *Electrochim. Acta*, 91 (2013) 208-213.
- [40] G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Kopczyk, M. Walkowiak, Vinyl tris-2-methoxyethoxy silane – A new class of film-forming electrolyte components for Li-ion cells with graphite anodes, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 523-527.

### **3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych habilitanta oraz dalsze plany badawcze**

Swoją pracę naukową rozpocząłem już w 2001 roku, w ramach Indywidualnego Toku Studiów, w zakładzie Kinetyki i Katalizy, pod kierownictwem prof. dr. hab Marka Łanieckiego. Tematyką moich badań było zastosowanie modyfikowanego tlenku tytanu jako katalizatora w procesie fotokatalitycznego rozkładu wody, a ich wyniki opisałem w swojej pracy magisterskiej i prezentowałem na kilku konferencjach krajowych i zagranicznych. Ponadto moje badania zostały docenione przez Komisję Europejską, która przyznała mi w 2002 r. Nagrodę Archimedesza dla Wybitnych Młodych Badaczy oraz indywidualny grant badawczy (nr HPAW-CT-2002-80074 w ramach 5. Programu Ramowego - Human Potential) na realizację projektu doktorskiego. W 2002 roku odbyłem również kilkutygodniowy staż badawczy w centrum badań nad energią słoneczną Plataforma Solar de Almería w Hiszpanii. Od 1. października 2003 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM, w ramach których, pod opieką prof. dr. hab. Łanieckiego, rozwijałem tematykę syntezy fotokatalizatorów procesu fotorozkładu wody do wodoru, opartych na modyfikowanym TiO<sub>2</sub>. Równolegle nawiązałem współpracę z dr. hab. Rafałem Frańskim oraz dr. hab. Błażem Gierczykiem z Zakładu Chemii Supramolekularnej, w ramach której zajmowaliśmy się syntezą

po pochodnych N-arylobenzonitrylu, fluorowanych pochodnych nitroaniliny oraz oksa- i tiadiazoli, ich opisem spektroskopowym oraz badaniem fragmentacji w spektrometrii mas. Wymiernym efektem prowadzonych przeze mnie, w trakcie moich studiów doktoranckich, badań jest 6 publikacji w czasopismach z listy JCR, szereg referatów i komunikatów wygłoszonych na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz przedłożona Radzie Wydziału Chemii UAM praca doktorska zatytułowana „Fotokatalityczne otrzymywanie wodoru”, którą obroniłem dnia 28 maja 2007 roku. Jako doktorant zostałem również laureatem „Stypendium dla najlepszych uczestników studiów doktoranckich w Wielkopolsce z zakresu nauk przyczyniających się do rozwoju strategicznych obszarów regionu”, przyznawanym w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego przez Fundację UAM.

Od 1. października 2007 roku jestem adiunktem na Wydziale Chemii UAM, początkowo zatrudniony byłem w Zakładzie Fizyki Chemicznej w grupie dr. hab. Bohdana Skalskiego, prof. UAM, a od 1. października 2008 r. pracuję w Zakładzie Chemii Supramolekularnej kierowanym przez prof. dr. hab. Grzegorza Schroedera, gdzie zacząłem rozwijać indywidualną tematykę badawczą, związaną z rozprawą habilitacyjną, w obszarze energetyki odnawialnej. W ramach tych prac nawiązałem współpracę z dr. Mariuszem Walkowiakiem z Centralnego Laboratorium Akumulatorów i Ogniw Instytutu Metali Niezależnych, grupą prof. Adama Ceniana z Zakładu Fizycznych Aspektów Ekoenergii Instytutu Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk, grupą dr. hab. Waldemara Stampora z Katedry Fizyki Zjawisk Elektronowych Politechniki Gdańskiej oraz dr. hab. Marcinem Ziółkiem z Laboratorium Elektroniki Kwantowej Wydziału Fizyki UAM. W latach 2014 – 2016 odbyłem dwa staże badawcze na Uniwersytecie w Mediolanie (11 i 7 miesięcy) biorąc czynny udział w realizacji projektu, mającego za zadanie stworzenie nowoczesnego laboratorium badawczo-wdrożeniowego z obszaru materiałów fotoenergetycznych, nawiązując przy tym współpracę z University of Milan Photocatalysis Group, kierowaną przez prof. Elenę Selli. Jednocześnie kontynuuję, nawiązaną w czasie doktoratu, współpracę w obszarze badań nad syntezą, opisem spektroskopowym, fragmentacją, opisem oddziaływań supramolekularnych oraz potencjalnymi zastosowaniami zarówno nowych jak i znanych nauce związków małocząsteczkowych oraz polimerów.

W ramach swej działalności naukowej nawiązałem również współpracę z szeregiem przedsiębiorstw przemysłowych, w których podejmowałem się doradztwa, jak i opracowywania metod usprawnienia prowadzonych prze nie procesów. Na szczególną uwagę



zasługuje tutaj współpraca z Fabryką Papieru Malta Decor, w ramach której realizowany jest projekt mający na celu wykorzystanie bogatych w  $\text{TiO}_2$  odpadów po produkcji papieru jako materiału elektrodowego w ogniwach DSSC. W ramach tego projektu otrzymałem sześciomiesięczny grant stażowy finansowany ze środków wspólnotowych w ramach programu Narodowej Strategii Spójności – Kapitał Ludzki, przyznawany przez Akademicki Inkubator Przedsiębiorczości Politechniki Poznańskiej.

Jako adiunkt, w latach 2010-2013 kierowałem grantem naukowym przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego zatytułowanego „Funkcjonalne elektrody i materiały dla ogniw fotoelektrochemicznych” (nr N N204 023538), byłem również wykonawcą kilku projektów prowadzonych przez moich współpracowników.

Mój dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia doktora łącznie obejmuje autorstwo i współautorstwo 23 prac w czasopismach z listy JCR, 4 rozdziałów w monografiach anglojęzycznych, 3 publikacji w wydawnictwach spoza listy JCR, 10 wykładów i komunikatów konferencyjnych oraz 5 wykładów na zaproszenie.

W ramach dalszych prac badawczych zamierzam kontynuować badania związane z syntezą nowych sensybilizatorów ogniw DSSC oraz ich charakterystyką foto i elektrochemiczną. Zamierzam skupić się na otrzymywaniu nowych substancji o potencjalnej aktywności fotokatalitycznej. Planuję również rozszerzyć wykorzystanie zbudowanego przeze mnie warsztatu naukowego na badanie zjawisk elektroutleniania farmaceutyków.

