

dr hab. inż. Ewelina Grabowska-Musiał  
Katedra Technologii Środowiska  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Gdański

2022. Gdańsk

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak

**„Materiały hybrydowe do zastosowań w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikiem -  
badanie wpływu modyfikatorów  $\text{TiO}_2$  oraz struktury ligandów kotwiczących w cząsteczkach  
sensybilizatorów na mechanizm przenoszenia nośników ładunków”**

(Promotor: dr hab. Maciej Zalas, prof. UAM)

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak jest pismo Pana Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu, prof. dr hab. Roberta Pietrzaka z dnia 02/11/2022 roku (L. Dz. WCh/443/KZ/2022).

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (DSSC, ang. dye-sensitized solar cells), nazywane często ogniwami Grätzela, cieszą się coraz szerszym zainteresowaniem ze względu na ich potencjał niskokosztowej konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Ogniwa te wytwarzane są z materiałów o niskiej czystości, bezpiecznych dla środowiska naturalnego i choć obecnie ich wydajność osiąga maksymalnie 13%, ich zalety jednoznacznie przemawiają za rozpowszechnieniem tego typu urządzeń na rynku. Do najczęściej wymienianych zalet barwnikowych ogniw słonecznych należą: (a) niski koszt; (b) dobry stosunek wydajności do ceny; (c) zdolność do pracy przy szerokim kącie padania światła oraz przy niskim natężeniu promieniowania; (d) żywotność; (e) wytrzymałość mechaniczna; (f) mniejsza ilość wytwarzanego  $\text{CO}_2$  podczas produkcji ogniwa barwnikowego; (g) krótki okres zwrotu energii zużytej oraz (h) możliwość zmiany koloru i przezroczystości. W tym odniesieniu podjęta przez Doktorantkę

tematyka badawcza jest w mojej opinii z pewnością zgodna z trendami rozwojowymi związanymi z ogniwami typu DSSC.

Praca napisana jest w układzie standardowym. Rozpoczyna ją (1) spis treści, a następnie (2) wykaz skrótów, (3) streszczenie w języku polskim oraz angielskim, (4) wprowadzenie, (5) przegląd literatury, (6) metodyka badań oraz stosowane metody badawcze i procedury pomiarowe, (7) cel i zakres pracy, (8) część doświadczalna, (9) wyniki badań i dyskusja, (10) wnioski, (11) literatura, (12) spis rysunków i tabel i (13) kończy dorobek naukowy Doktorantki.

Część literaturowa pracy, na którą składa się 7 rozdziałów wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu. Doktorantka cytuje aż 347 pozycji literaturowych z czego większość to publikacje naukowe z czasopism o obiegu międzynarodowym, opublikowane w ostatnim 10-leciu, ale także najnowsze, które ukazały się w latach 2020-2021. Świadczy to o bardzo skrupulatnie i sumiennie przeprowadzonym przeglądzie literaturowym z zakresu tematyki rozprawy doktorskiej. W mojej opinii część literaturowa zawiera niezbędne elementy oraz wprowadza czytelnika w problematykę badawczą Autorki w sposób zrozumiały i klarowny jak również pozwala czytelnikowi podążać za tokiem rozumowania Doktorantki. Liczne rysunki, schematy czy wykresy przygotowano bardzo starannie. Tę część dysertacji oceniam bardzo wysoko.

Bezpośrednio po przeglądzie literatury Autorka przedstawiła stosowane metody badawcze zawierające krótki opis podstaw ich działania wraz z charakterystycznymi ich cechami. W mojej opinii korzystniej byłoby w pierwszej kolejności przedstawić cel i zakres pracy wraz z hipotezami badawczymi. Takie rozwiązanie pozwoliłoby łatwiej zrozumieć konieczność stosowanych technik badawczych.

Autorka bardzo precyzyjnie przedstawiła cel swojej dysertacji, czyli „*wyjaśnienie zjawisk oraz mechanizmów zachodzących podczas pracy ogniw typu DSSC, w oparciu o nanomateriały  $TiO_2$  domieszkowane jonami metali przejściowych ( $Zr^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oraz  $Ni^{2+}$ ), a także sensybilizatory o zmodyfikowanej strukturze ligandów kotwiczących*”. Cel pracy został bardzo dobrze poparty sformułowanymi hipotezami badawczymi, w których Doktorantka założyła, że:

- ✓ wprowadzenie do matrycy  $TiO_2$  kationów  $Zr^{4+}$ , charakteryzującymi się większymi rozmiarami jonu od  $Ti^{4+}$ , doprowadzi do utworzenia wakansów tlenowych, które spowodują przesunięcie poziomu CB w stronę wyższych wartości, co zwiększy siły napędowe procesu wstrzyknięcia elektronu w DSSC;

- ✓ wprowadzenie jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  oraz  $\text{Ni}^{2+}$  do matrycy  $\text{TiO}_2$  doprowadzi do utworzenia dodatkowych pasm pośrednich złożonych z orbitali atomów domieszek oraz gospodarza (a także wywołanych współistniejącymi wakansami tlenowymi), które zadziałają stymulująco na transfer ładunku w ogniwach opartych na tych materiałach;
- ✓ podstawienie dwóch grup kotwiczących w pierścieniu aromatycznym w pozycji para względem centrów metalicznych, a także wprowadzenie do struktury barwnika łączników fenylowych, usprawnią transfer ładunku z poziomu LUMO do CB materiałów opartych na tlenku tytanu(IV)

Badania eksperymentalne przeprowadzone przez Panią mgr Aleksandrę Joannę Bartkowiak obejmowały:

- ✓ Syntezę nanomateriałów  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych jonami metali przejściowych ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  oraz  $\text{Ni}^{2+}$ ) metodą zol-żel
- ✓ Szczegółową charakterystykę otrzymanych materiałów i odniesienie otrzymanych wyników do rezultatów obliczeń kwantowo-chemicznych
- ✓ Wykonanie ogniw typu DSSC na bazie  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych jonami metali przejściowych sensybilizowanych komercyjnym barwnikiem N3 oraz zsyntezowanymi barwnikami B1, B2 oraz B3
- ✓ Analizę fotoelektrochemiczną zbudowanych ogniw w celu określenia wpływu rodzaju modyfikacji na ich wydajność

Rozprawa doktorska Pani Aleksandry Joanny Bartkowiak ma typowy charakter doświadczalny z naciskiem na badania podstawowe. W swojej pracy Doktorantka wykonała szeroki zakres prac doświadczalnych jak i korzystała z szerokiej gamy metod instrumentalnych, w tym zarówno z mniej (XRD, FTIR, Spektroskopia Ramana, XRF, UV-VIS, DRS) jak i bardziej zaawansowanych (EPR, SEM, TEM, EDS, XPS) umożliwiających przeprowadzenie charakterystyki otrzymanych materiałów.

Czytając rozprawę doktorską autorstwa Pani mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak zauważyłam drobne niedociągnięcia (literówki, znaki interpunkcyjne, czy błędy stylistyczne), które w mojej opinii mają charakter marginalny

**Str. 77** „a także określenie się czy w analizowanym materiale występują naprężenia”

**Str. 107 oraz 233** niepotrzebne znaki Enter

**Str. 115** Niestylistyczne zdanie: „Następnie, stosując pompę strzykawkową dozowano, do tak przygotowanej mieszaniny, 30 cm<sup>3</sup> wody demineralizowanej z szybkością 0,5 cm<sup>3</sup>/min”

Z obowiązku recenzenta poniżej przedstawiam kilka uwag/pytań, które nawet w najmniejszym stopniu nie wpływają na moją pozytywną ocenę przedstawionej mi do recenzji pracy

1. W Dysertacji występuje błędna numeracja rysunków utrudniająca nieco odnalezienie właściwych danych czy schematów umieszczonych na Rysunkach
2. Brak w wykazie skrótów i symboli niektórych skrótów zastosowanych w rozprawie doktorskiej np. barwnik N3, B1, B2, B3
3. W Rozdziale 10 Cel pracy Doktorantka pisze: „Analiza fotoelektrochemiczna zbudowanych ogniw słonecznych w celu określenia wpływu rodzaju modyfikacji, zarówno części nieorganicznej (nanocząstek TiO<sub>2</sub>), jak również organicznej (związków B1, B2 oraz B3)”. Proszę o doprecyzowanie celu pracy, który jest niezrozumiały dla potencjalnego czytelnika tzn. proszę wyjaśniać na co konkretnie może wpływać domieszkowanie jonami metali przejściowych i modyfikacja barwnikami
4. Nigdzie w pracy nie znalazłam (a być może to przeoczyłam) rozwiniętej pełnej nazwy barwnika N3 wraz z jego budową strukturalną, jak to miało miejsce w przypadku barwników B1, B2 oraz B3. Proszę również Doktorantkę o wyjaśnienie czym kierowała się w wyborze akurat tego rodzaju barwników.
5. W atmosferze jakiego gazu kalcynowane były elektrody pracujące i przeciwelektrody?
6. Proszę doprecyzować co Doktorantka miała na myśli stosując termin „gospodarz” w odniesieniu do matrycy ditlenku tytanu domieszkowanego jonami metali. Zazwyczaj w literaturze przedmiotu stosowany jest termin „matryca” stąd moje pytanie o tak wybraną terminologię.

Przedstawioną mi do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko, tematyka podjętych badań jest oryginalna i cechuje ją interdyscyplinarny charakter. Na szczególne podkreślenie i pochwałę zasługuje duża staranność metodyczna Autorki oraz syntetyczne przedstawienie wyników wraz z ich interpretacją jak również wnikliwą dyskusją. Dodatkowo dużym atutem recenzowanej pracy jest fakt, iż praca jest bogato ilustrowana zdjęciami, schematami, tabelami oraz wzorami strukturalnymi, co znacznie ułatwiło zrozumienie czytanego tekstu wraz z jego interpretacją.

Podsumowując, w mojej opinii recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego otrzymania nowych ogniw DSSC w oparciu o nanomateriały  $\text{TiO}_2$  domieszkowane jonami metali przejściowych wraz z wyjaśnieniem mechanizmu ich działania oraz spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w artykule 187 *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,  
dr hab. inż. Ewelina Grabowska-Musiał

