



Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

Lublin, 29.11.2022r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej
mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak

pt. „Materiały hybrydowe do zastosowań w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikiem - badanie wpływu modyfikatorów TiO_2 oraz struktury ligandów kotwiczących w cząsteczkach sensybilizatorów na mechanizm przenoszenia nośników ładunków”

Praca została wykonana pod kierunkiem dra hab. Macieja Zalasa, prof. UAM jako promotora oraz dra inż. Adama Kubiaka jako promotora pomocniczego i przedstawiona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Spalanie paliw kopalnych, wycinanie lasów i hodowla zwierząt gospodarskich w coraz większym stopniu wpływają na klimat i temperaturę Ziemi. W wyniku tych działań ilość gazów cieplarnianych naturalnie występujących w atmosferze znacznie wzrosła, a to wpływa na zwiększenie efektu cieplarnianego oraz globalnego ocieplenia klimatu. Według doniesień literaturowych lata 2011–2021 były najcieplejszą dekadą w historii, a średnia temperatura na świecie w 2019 r. była o 1,1 °C wyższa w porównaniu z średnią temperaturą sprzed epoki przemysłowej. Globalne ocieplenie wywołane przez człowieka rośnie obecnie w tempie 0,2 °C na dziesięć lat.





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

Wzrost o 2 °C w stosunku do temperatury w okresie przedindustrialnym wiąże się z poważnymi negatywnymi skutkami dla środowiska naturalnego oraz zdrowia i dobrostanu ludzi.

Zarówno przeciwdziałanie zmianie klimatu, jak i przystosowanie się do ocieplającego się świata to główne priorytety ogółu społeczności. Dokonując odpowiednich wyborów, poszukując nowych rozwiązań w przemyśle np. zwiększających udział szybko odnawialnych źródeł energetycznych zapobiegamy wyniszczaniu ekosystemów naturalnych.

Na uwagę zasługuje dziedzina nauki, która bada zjawisko przetwarzania energii świetlnej w elektryczną – fotowoltaika. Ogniwa PV zbudowane są z półprzewodników, które na skutek oświetlenia generują energię elektryczną prądu stałego DC do momentu ustania iluminacji, kiedy to proces konwersji energii świetlnej w elektryczną się zatrzymuje.

Szczególny rodzaj ogniw fotowoltaicznych stanowią ogniwa trzeciej generacji, których tworzeniu towarzyszy aspekt ekologiczny polegający na rozwijaniu technologii cienkowarstwowej, stosowaniu nietoksycznych surowców i „naśladowaniu natury”.

Przykładem ogniw trzeciej generacji są ogniwa barwnikowe, których mechanizm działania zapewnia fotokonwersję światła przy zastosowaniu tanich i przyjaznych dla środowiska komponentów.

Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak bardzo dobrze wpisuje się we wspomniany powyżej nurt rozwoju i zastosowania ogniw fotowoltaicznych w tym głównie ogniw barwnikowych.

Jako kluczowe wskazano wyjaśnienie zjawisk oraz mechanizmów zachodzących podczas pracy ogniw typu DSSC, w oparciu o nanomateriały TiO_2 domieszkowane jonami metali przejściowych, a także sensybilizatory o zmodyfikowanej strukturze ligandów kotwiczących.

Realizacja powyższego zadania obejmowała zsyntezowanie trzynastu nanomateriałów TiO_2 domieszkowanych kationami Zr^{4+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} oraz Ni^{2+} o różnej zawartości procentowej modyfikatorów (w tym również niezmodyfikowany tlenek) na drodze metody zol-żel.





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

Tak powstałe nanomateriały szczegółowo scharakteryzowano i wykorzystano do wykonania ogniw typu DSSC uczulanych sensybilizatorami.

Do sensybilizacji elektrod pracujących zastosowano różnorodne barwniki w zależności od etapu prowadzonych badań – podczas analizy nanomateriałów $\text{TiO}_2:\text{Zr}^{4+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ użyto komercyjnego barwnika N3.

Zbadano również wpływ budowy ligandów kotwiczących zsyntezowanych związków kompleksowych z serii BX ($X = 1/2/3$) na proces transferu ładunku międzyfazowego półprzewodnik – barwnik.

Dodatkowo ważnym elementem realizowanych badań była konfrontacja danych otrzymanych na drodze eksperymentu z obliczeniami kwantowo-chemicznymi, co pozwoliło na dokładniejsze zrozumienie procesów transferu ładunku między sensybilizatorem a półprzewodnikiem.

Przedłożona do recenzji dysertacja, licząca 311 stron została podzielona na 8 części. Rozpoczyna się od *Wykazu stosowanych skrótów i Streszczenia* zarówno w języku polskim jak i angielskim. Następnie *Wprowadzenie* uzasadnia wybór tematyki badawczej oraz wskazuje na jej istotne znaczenie.

Studia literaturowe przedstawione na 71 stronach oparto o 347 pozycje bibliograficzne, co potwierdza i w pełni argumentuje zarówno naukowy jak i praktyczny aspekt podjętej w pracy tematyki badawczej.

Dział ten zawiera dokładną charakterystykę materiałów półprzewodnikowych, fotowoltaiki, ogniw barwnikowych, elektrod pracujących w DSSC jako półprzewodnik lub sensybilizator czy pozostałych komponentów DSSC w kontekście rysu historycznego, otrzymywania, właściwości fizyko – chemicznych czy też zastosowania.

Ta część pracy napisana jest w sposób logiczny i spójny, co świadczy o dobrym opanowaniu literatury przedmiotu przez Doktorantkę. Dowodzi również ogromnego





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

nakładu pracy Autorki, która zgromadziła tak obszerny materiał literaturowy i umiejętnie wybrała oraz przejrzysto przedstawiła najważniejsze zagadnienia.

W *Części Metodycznej* Autorka skupiła swoją uwagę na stosowanych metodach badawczych i procedurach pomiarowych. Ta część dysertacji pokazuje bardzo szeroki zakres badań eksperymentalnych oraz bogate spektrum technik, które to umożliwiły realizację założonego celu badawczego.

W następnym rozdziale jasno postawiono *Cel pracy* definiując jednocześnie niezbędne do realizacji tego celu szereg czynności badawczych. Autorka stawia również *Hipotezy badawcze* do kolejnych etapów badań po czym klarownie je komentuje. *Część Eksperymentalna* to również wykaz materiałów oraz aparatury badawczej, metodyka syntezy nanomateriałów, charakterystyka stosowanych barwników oraz procedura przygotowania ogniów.

Najobszerniejszą część pracy liczącą 106 stron stanowi *Dyskusja wyników*. Podzielono ją na trzy części, w których opisano i wyjaśniono wpływ określonych czynników (wakansów tlenowych, wybranych jonów domieszkujących bloku d na budowę przerwy energetycznej i budowy ligandów kotwiczących) na działanie ogniów barwnikowych, opartych na strukturach hybrydowych (złożonych z zsyntezowanych nanomateriałów oraz sensybilizatorów).

Wyniki badań zostały jasno przedstawione, wyczerpująco omówione oraz odniesione do istniejącego stanu wiedzy. Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane i zamieszczone w kolejnej części dysertacji. Ich analiza dowiodła, że cel badań został w pełni zrealizowany.

Końcowe fragmenty pracy zawierają spis cytowanej literatury, prezentację dorobku naukowego Autorki oraz spis materiałów graficznych. Pragnę zauważyć, że praca oparta jest





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

na 578 pozycjach bibliograficznych (imponująca ilość), z których większość pochodzi z ostatnich lat, co świadczy o dużej aktualności podjętych badań.

Przedstawiony przez Panią mgr Aleksandrę Joannę Bartkowiak materiał doświadczalny, a także wnikliwa analiza i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy. Wszystkie postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane, a tezy badawcze właściwie zweryfikowane. Wyniki badań zostały przedstawione w przejrzysty i zrozumiały sposób. Odznaczają się one oryginalnością, a ich rezultaty wskazują na duży potencjał aplikacyjny szczególnie w aspekcie wielofunkcjonalności uzyskanych materiałów jak i zastosowania w innych dziedzinach bazujących na ich fotoaktywności. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia stale rosnącego zapotrzebowania na nowe rozwiązania przyjazne środowisku naturalnemu.

Pragnę zaakcentować również włożony przez Autorkę niezwykle wysiłek intelektualny i badawczy w realizację tej dysertacji.

Za najważniejsze i najbardziej wartościowe osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam:

- przeprowadzenie syntezy zmodyfikowanych nanomateriałów tlenku tytanu(IV) o różnej zawartości procentowej jonów domieszkujących;
- wykonanie pomiarów strukturalnych oraz fizykochemicznych uzyskanych nanocząstek (a także opartych na nich fotoelektrod) i odniesienie ich do rezultatów obliczeń kwantowo-chemicznych;
- skonstruowanie ogniw barwnikowych z elektrod roboczych opartych na otrzymanych nanomateriałach sensybilizowanych komercyjnym barwnikiem N3 oraz zsyntezowanymi barwnikami B1, B2 oraz B3;





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

- dokonanie analizy fotoelektrochemicznej zbudowanych ogniw słonecznych w celu określenia wpływu rodzaju modyfikacji, zarówno części nieorganicznej (nanocząstek TiO_2), jak również organicznej (związków B1, B2 oraz B3).

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych nieścisłości oraz kwestii dyskusyjnych, których oczywiście bardzo trudno uniknąć podczas opracowywania tak obszernego materiału badawczego. Podczas czytania recenzowanej pracy nasunęły mi się pewne uwagi, wątpliwości i pytania, które przytoczyłam poniżej i proszę o odniesienie się do nich podczas publicznej obrony.

- Dlaczego zawartość procentowa domieszek (Zr, Cu, Ni, Mn) była określona tylko na pomiarach XRF, a nie na podstawie np. ICP MS?
- Jakie było kryterium wyboru konkretnego składu do dalszych badań?
- W jakiej atmosferze były prażone elektrody?
- W jaki sposób była liczona gęstość fotoprądów (czy była to powierzchnia geometryczna elektrody czy powierzchnia właściwa materiału fotoaktywnego)?
- Jeżeli zastosujemy powierzchnię wyznaczoną z BET to jak będą wyglądały rejestrowane fotoprądy?
- Dlaczego voltamperogramy cykliczne zarejestrowano przy szybkości polaryzacji elektrody 0,2 V/s?
- Autorka w swojej pracy określa swój materiał jako TiO_2 domieszkowany odpowiednimi jonami (Cu, Ni, Mn, Zr), nasuwa się pytanie czy po obróbce termicznej takiego materiału dalej mamy domieszkowanie jonami czy wbudowujące się jony w strukturę TiO_2 są już w innej formie np. tlenkowej i w jakiej formie tlenkowej mogą występować (np. dla Cu czy to jest Cu_2O czy CuO)?
- Na stronach: 5, 13, 14, 15, 20, 21, 137, 138, 143, 146, 148, 150, 159, 190, 192, 194, 197, 198, 200, 208, 211, 213, 218, 221, 224, 227 widnieje zła numeracja rysunków





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

(str. 5 powinien być to rys. 1.2., str. 13, 14, 15 powinny być to rys. 2.3; 2.4; 2.5 kolejno, str. 20, 21 powinny być to rys. 2.10, 2.11 kolejno, str. 137, 138, 143, 146, 148, 150, 159 powinny być to rys. 16.4; 16.5; 16.8; 16.10; 16.12; 16.13; 16.18 kolejno, str. 190, 192, 194, 197, 198, 200, powinny być to rys. 17.15; 17.16; 17.17; 17.18; 17.19; 17.20 kolejno, str. 208, 211, 213, 218, 221, 224, 227 powinny być to rys. 18.3; 18.4, 18.6; 18.7; 18.9; 18.11 kolejno. W tekście natomiast Autorka stosuje poprawną numerację.

- Często powtarza się spójnik „toteż”.

Błędy interpunkcyjne i edytorskie pojawiają się w pracy bardzo rzadko, dlatego nie wydaje się zasadne ich przytaczanie.

Przedstawione powyżej uwagi, pytania lub sugestie nie umniejszają w żadnym stopniu wysokiej wartości merytorycznej zaprezentowanych wyników, a co szczególnie istotne nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji.

Chciałabym również podkreślić znaczący dorobek naukowy Doktorantki. Pani mgr Aleksandra Joanna Bartkowiak jest współautorem 9 oryginalnych publikacji naukowych, spośród których w 5 występuje jako pierwszy autor. Prace te ukazały się w renomowanych, wysoko punktowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Dorobek naukowy Doktorantki stanowią również: 2 rozdziały w monografiach, 1 anglojęzyczna publikacja stanowiąca materiał pokonferencyjny oraz 12 prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych, w tym 4 wystąpienia ustne. Naukowy potencjał Doktorantki prezentuje również jako wykonawca, uczestnik czy stypendystka w czterech projektach naukowych oraz w odbytych stażach poza granicami kraju.

Na duże wyróżnienie zasługuje Jej aktywność organizacyjna i działania na rzecz promocji Wydziału Chemii i Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Imponująca wydaje się być liczba nagród/stypendiów przyznana za działalność zarówno naukową jak i organizacyjną.





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

Reasumując, uważam, że założony przez Panią mgr Aleksandrę Joannę Bartkowiak cel badań został zrealizowany, a otrzymane wyniki poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie nauk chemicznych, a w szczególności chemii i technologii materiałów oraz elektrochemii.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr Aleksandry Joanny Bartkowiak spełnia kryteria określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Agnieszka Nosal – Wiercińska

