

Recenzja rozprawy doktorskiej

Mgr Kamili Jankowskiej

pt. *„Nowe materiały oparte na perylenodiimidzie do zastosowań fotowoltaicznych”*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana przez mgr Kamilę Jankowską w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Ireneusz Kownacki. Podstawą wydania opinii jest pismo Pana Dziekana Wydziału Chemii prof. dr hab. Macieja Kubickiego z dnia 16 września 2025r. (WCH/189/AK/2025).

Rozwój technologii fotowoltaicznych stanowi istotny kierunek badań nad efektywnym i zrównoważonym wykorzystaniem światła słonecznego. W ostatnich latach na obszarze Unii Europejskiej obserwowany jest znaczący wzrost produkcji energii elektrycznej z energii słonecznej. Dostępne rozwiązania technologiczne nie są pozbawione wad, co sprawia, że wciąż trwają poszukiwania rozwiązań tańszych, bardziej wydajnych i przyjaznych dla środowiska. Tematyka dotycząca nowych materiałów do zastosowań w urządzeniach fotowoltaicznych niezmiennie cieszy się dużym zainteresowaniem. Szczególne znaczenie w tym kontekście mają związki organiczne, których potencjał aplikacyjny wydaje się wciąż nie w pełni wykorzystany.

Rozprawa Doktorska Pani Kamili Jankowskiej poświęcona jest syntezie i charakterystyce związków na bazie perylenodiimidu (PDI). Głównym celem pracy było otrzymanie nowych materiałów, które będą mogły zostać wykorzystane w organicznych ogniwach fotowoltaicznych jako międzywarstwa katodowa lub jako składnik warstwy aktywnej. Zaproponowane podejście jest niezwykle interesujące, ponieważ pozwala na kompleksową ocenę potencjału aplikacyjnego ww. materiałów.

Praca została przygotowana w formie klasycznej i liczy 161 stron. Treść została podzielona na kilka rozdziałów: 1. *Wprowadzenie*, 2. *Część literaturowa*, 3. *Cel pracy*, 4. *Część eksperymentalna*, 5. *Wyniki badań oraz ich omówienie*, 6. *Podsumowanie i wnioski*, 7. *Informacje uzupełniające*, 8. *Osiągnięcia naukowe*, 9. *Literatura*, uzupełnionych o *Wykaz skrótów i symboli*. Przyjęta struktura pracy jest przejrzysta. Zawartość poszczególnych rozdziałów uporządkowana jest w sposób logiczny,

a zagadnienia omawiane są w sposób zrozumiały w oparciu o aktualną literaturę naukową. Autorka cytuje ponad 150 pozycji literaturowych, które są ściśle związane z tematem dysertacji. Strona graficzna pracy również nie budzi zastrzeżeń, a rysunki i schematy przygotowane są z dużą starannością.

Część literaturowa rozpoczyna się od rysu historycznego ogniw fotowoltaicznych przybliżając czytelnikowi najważniejsze odkrycia istotne dla rozwoju technologii fotowoltaicznych. Następnie, Doktorantka omawia w sposób zwięzły (acz kompletny) różne rodzaje (generacje) ogniw podkreślając wady i zalety poszczególnych rozwiązań. Kolejny podrozdział (rozdział 2.2) poświęcony jest fotowoltaice organicznej - od jej historii, poprzez ogólne zasady działania ogniw, architekturę urządzeń, kończąc na materiałach stosowanych w warstwie aktywnej oraz w międzywarstwie katodowej. Dobór treści jest zasadniczo trafny, jednak z uwagi na fakt, że obiektem badań niniejszej pracy są materiały na bazie PDI, warto byłoby szerzej omówić ich właściwości czy przedstawić więcej przykładów zastosowania jako składniki warstwy aktywnej. W ostatnim podrozdziale *Części literaturowej* omówiono najważniejsze parametry charakteryzujące pracę ogniw fotowoltaicznych.

Cel pracy, przedstawiony w rozdziale 3, zdefiniowany jest w sposób klarowny i precyzyjny w nawiązaniu do zagadnień opisanych w *Części literaturowej*. Metodyka badawcza została opisana w rozdziale 4 (*Część eksperymentalna*), uwzględniając spis odczynników, procedury syntezy i identyfikacji pochodnych diimidu perylenowego, a także metodykę wytwarzania i charakterystyki urządzeń fotowoltaicznych. Co ważne, opis procedur przygotowany jest w sposób pozwalający na bezproblemowe odtworzenie eksperymentu. Część badań prowadzona była we współpracy z innymi jednostkami naukowymi, tj. Ming Chi University of Technology (Tajwan) oraz Katedrą Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej. Pomimo tego, że opis procedur przygotowany jest starannie, wydaje się, że niektóre z technik stosowanych do charakterystyki warstw zostały pominięte, np. mikroskopia sił atomowych (AFM). Ponadto, ze względu na specyfikę pracy, w mojej opinii, wskazane byłoby przedstawienie wszystkich widm NMR produktów końcowych reakcji, np. w formie załączników umieszczonych w rozdziale 7 „*Informacje uzupełniające*”.

Rozdział 5 poświęcony jest omówieniu wyników badań i stanowi najważniejszą część rozprawy doktorskiej. Wyróżnić należy dwie główne grupy związków otrzymywanych przez Doktorantkę: *i)* pochodne PDI do zastosowań jako międzywarstwa katodowa oraz *ii)* pochodne PDI do zastosowań w warstwie aktywnej.

W przypadku pierwszej grupy związków Doktorantka skupiła się na modyfikacji podstawników w pozycji imidowej. W pierwszej serii określonej jako „*N-funkcyjne pochodne PDI*” znalazło się

18 związków różniących się m.in. długością łańcucha alifatycznego czy rodzajem podstawnika (np. amina alifatyczna, pirol, piperazyna czy imidazol). Należy podkreślić, że ww. związki, dzięki zastosowaniu nowej procedury syntetycznej, otrzymano z bardzo wysokimi wydajnościami (większość powyżej 90%). Drugą podgrupę związków stanowią *N-tlenkowe pochodne PDI* otrzymane na drodze utlenienia (z wykorzystaniem H_2O_2) wybranych pochodnych z podgrupy pierwszej. W tej serii, skutecznie otrzymano kolejnych 9 związków. W trzeciej podgrupie znalazły się pochodne z ugrupowaniem sulfobetainowym, z których część została zastosowana jako międzywarstwa katodowa w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych (praca „*Highly Efficient Indoor Perovskite Solar Cells with 40% Efficiency Using Perylene Diimide-Based Zwitterionic Cathode Interlayers*” opublikowana na łamach czasopisma *Small*). Doktorantka podjęła również próby syntezy innych pochodnych PDI, m.in. zawierających w swojej strukturze atom siarki. Próby te, choć nieskuteczne, są równie ważnym elementem materiału badawczego, szczególnie jeśli - jak ma to miejsce w tym przypadku - są opatrzone odpowiednim komentarzem.

W ramach badań nad syntezą nowych pochodnych PDI do zastosowań w warstwie aktywnej ogniw fotowoltaicznych otrzymano 4 związki o trójwymiarowej strukturze różniące się budową rdzenia. Należy podkreślić, że w tej części pracy przeprowadzono również serię reakcji modelowych pozwalających na optymalizację warunków procesu.

Rozdział 5.3 poświęcony jest omówieniu wyników badań aplikacyjnych, co stanowi niejako uzupełnienie obszernych prac syntetycznych. W tej części pracy przedstawiono wyniki pomiarów spektroskopowych, elektrochemicznych i mikroskopowych warstw związków serii *PDI-XC-pyrol* oraz charakterystyki pracy urządzeń fotowoltaicznych z ww. związkami jako międzywarstwą katodową. Warto podkreślić, że Doktorantka wykorzystwała szereg technik badawczych pozwalających na szeroką charakterystykę materiałów. Analiza otrzymanych wyników nie budzi większych zastrzeżeń, a dyskusja prowadzona jest w sposób logiczny. Drobne uwagi do tej części pracy: na stronie 120 Doktorantka pisze: „*Odnosząc się do potencjału Fc/Fc^+ wyznaczono początek dla procesów utleniania i redukcji, a następnie obliczono poziomy orbitali granicznych (E_{HOMO} oraz E_{LUMO})*”. Pomimo tego, że w literaturze często wykorzystuje się pomiary voltamperometrii cyklicznej do wyznaczania E_{HOMO} oraz E_{LUMO} , należy pamiętać, że tak wyznaczone wartości obarczone są znacznym błędem i jest to jedynie *oszacowanie* wartości ww. parametrów. Po drugie, średnie wartości RMS wyznaczone za pomocą mikroskopii AFM (strona 126) warto byłoby uzupełnić o wartości odchylenia standardowego.

Część opisową rozprawy zamyka rozdział 6: „*Podsumowanie i wnioski*”, w którym Doktorantka w sposób syntetyczny przedstawia swoje najważniejsze osiągnięcia badawcze. W rozdziale 7

„Informacje uzupełniające” zamieszczono wybrane widma IR, NMR syntezowanych związków, a także wyniki charakterystyki warstw i urządzeń, tj. krzywe prąd-napięcie, krzywe J-V oraz obrazy AFM.

Rozdział 8 stanowi podsumowanie osiągnięć naukowych Doktorantki. Pani mgr Kamila Jankowska jest współautorką 4 artykułów naukowych opublikowanych na łamach bardzo dobrych czasopism o zasięgu międzynarodowym. Jedna z prac związana jest z tematyką pracy doktorskiej i została opublikowana na łamach czasopisma *Small* ($IF = 12.1$, 200 pkt). Doktorantka prezentowała wyniki swoich badań na 5 konferencjach naukowych oraz była współautorem kolejnych 11 wystąpień konferencyjnych. Pani mgr Kamila Jankowska była głównym wykonawcą projektu Preludium BIS 1 pt. „Nowe materiały oparte na perylenodiimidzie do zastosowań fotowoltaicznych” oraz wykonawcą dwóch innych projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Ponadto, była kierownikiem Minigrantu Doktoranckiego pt. „Nowe materiały oparte na perylenodiimidzie (PDI) do zastosowania jako międzywarstwy katodowe w urządzeniach fotowoltaicznych”, finansowanego w ramach Inicjatywy Doskonałości – Uczelnia Badawcza UAM. Doktorantka odbyła również staże naukowe – krajowe w Katedrze Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej oraz zagraniczne w Ming Chi University of Technology. Warty podkreślenia jest fakt, że łączny czas trwania stażu wyniósł 14 miesięcy, a zgromadzony w tym czasie materiał badawczy został wykorzystany w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Jak wspomniano wyżej, przedłożona do recenzji rozprawa doktorska napisana jest z należytą starannością. Pomimo tego, Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów edytorskich czy językowych, z których przykładowe wymieniono poniżej:

- i) w Wykazie skrótów i symboli w wyjaśnieniach części skrótów pojawia się również odpowiedni termin w języku angielskim, jednak w przypadku niektórych zostało to pominięte, np. HOMO, LUMO, AFM, OLED. Wskazane byłoby ujednolicenie zapisu.
- ii) kolokwializmy czy naleciałości językowe, np. „poprzez implementację nowych akceptorów niefulerenowych” (str. 15), „metaliczna elektroda zbiera uwolnione elektrony” (str. 32),
- iii) literówki, np. „2,4,6,8-tetrametylcyklotetrasiloksan” (str. 7), błędy w symbolach związków w opisie widm IR (str. 131, 132).

Należy jednak zaznaczyć, że niedoskonałości edytorskie/językowe występują sporadycznie i, w mojej opinii, nie wpływają znacząco na odbiór i zrozumienie pracy.

Po zapoznaniu się z treścią rozprawy doktorskiej pani mgr Kamili Jankowskiej nasuwają się pewne uwagi i pytania dotyczące zarówno metodyki badawczej jak i zaprezentowanych wyników. Najważniejsze z nich podano poniżej.

- 1) Spektroskopia IR: w przypadku niektórych związków na widmach IR pasma w zakresie $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ są praktycznie niewidoczne, np. *PDI-3C-pyrol*. Czy Doktorantka może wyjaśnić obserwowane różnice w widmach IR pochodnych z serii *PDI-XC-pyrol*?
- 2) Woltamperometria cykliczna: w metodyce badań elektrochemicznych (str. 65) brakuje informacji o sposobie nanoszenia „*cienkiej warstwy analitu*” na powierzchnię elektrody. Czy takie warstwy były stabilne podczas pomiaru? Jaka jest zaleta stosowania takiej procedury pomiaru w porównaniu do bardziej popularnej techniki, w której analit obecny jest w fazie roztworu? Na krzywej prąd-napięcie zarejestrowanej dla pochodnej *PDI-3C-pyrol* widoczne są sygnały w zakresie (1.2, -0.8)V, które nie są obserwowane w przypadku innych pochodnych – czy Doktorantka może przypisać je odpowiednim procesom?
- 3) Badania aplikacyjne: Doktorantka w dość enigmatyczny sposób tłumaczy wybór serii *PDI-XC-pyrol* jako modelowej w badaniach aplikacyjnych. Z oczywistych względów pełna charakterystyka wszystkich otrzymanych związków wykracza poza zakres niniejszej pracy doktorskiej. Czy jednak Doktorantka mogłaby wyjaśnić, jakimi przesłankami kierowano się przy wyborze grupy związków do badań aplikacyjnych?

Należy podkreślić, że wszystkie powyższe uwagi nie umniejszają wartości merytorycznej recenzowanej pracy i mogą jedynie stanowić podstawę do dalszej dyskusji.

PODSUMOWANIE

Stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Kamili Jankowskiej mieści się w zakresie dyscypliny *nauci chemiczne*. Dysertacja została przygotowana w sposób rzetelny i potwierdza rozległą wiedzę teoretyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia prac naukowych przez Doktorantkę. Praca wnosi istotny wkład w rozwój nauki o materiałach organicznych wykorzystywanych w ogniwach fotowoltaicznych, w szczególności w zakresie projektowania i syntezy nowych pochodnych diimidu perylenowego, a co za tym idzie stanowi „*oryginalne rozwiązanie problemu naukowego*” zgodnie z art. 187 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, z dnia 20 lipca 2018 r. Warto zaznaczyć, że synteza związków na bazie PDI jest zadaniem wymagającym, m.in. ze względu na ich ograniczoną rozpuszczalność. W mojej opinii, najważniejszym osiągnięciem niniejszej pracy jest opracowanie nowej metodologii syntezy PDI z różnymi podstawnikami w pozycji imidowej umożliwiające zarówno skrócenie czasu reakcji, jak i zwiększenie wydajności procesu. Należy docenić fakt, że Doktorantka nie tylko otrzymała nowe materiały, lecz także przeprowadziła badania aplikacyjne, co świadczy o jej wszechstronnych umiejętnościach badawczych.

Biorąc powyższe pod uwagę, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Jankowskiej pt. „*Nowe materiały oparte na perylenodiimidzie do zastosowań fotowoltaicznych*” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie Pani mgr Kamili Jankowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A. Blacha-Grzechnik