

Beata Łuszczynska  
Katedra Fizyki Molekularnej  
Politechnika Łódzka  
90-924 Łódź  
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 25. 09. 2023

**Recenzja pracy doktorskiej pana mgr inż. Pawła Gnidy pt:  
„OGNIWA BARWNIKOWE: ANALIZA WYBRANYCH ASPEKTÓW  
MATERIAŁOWYCH I KONSTRUKCYJNYCH”**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak  
w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Pawła Gnidy dotyczy szeroko zakrojonych modyfikacji ogniw barwnikowych obejmujących zastosowanie nowych materiałów oraz rozwiązań konstrukcyjnych celem poprawy ich sprawności, przy uwzględnieniu aspektów ekonomicznych wytwarzania struktur ogniw fotowoltaicznych. Tematyka badań opisanych w pracy doktorskiej jest wciąż aktualna, mimo dominacji ogniw krzemowych, których koszty wytwarzania są wciąż wysokie. Pozostałe alternatywne rozwiązania takie jak: wydajne ogniwa perowskitowe wymagają do produkcji toksycznych surowców oraz nie spełniają wymagań rynkowych dotyczących czasu życia. Trzeba także zaznaczyć, że stabilność i czas życia organicznych ogniw fotowoltaicznych również nie stanowi konkurencji dla rynku ogniw krzemowych. W tym kontekście ogniwa barwnikowe oparte na tanich, przyjaznych środowisku komponentach oraz wywarzone niskimi kosztowymi metodami roztworowymi mają szansę znaleźć swoje miejsce na rynku ogniw fotowoltaicznych. Niemniej jednak największym wyzwaniem stojącym obecnie przed naukowcami, którzy zajmują się tematyką ogniw barwnikowych jest zwiększenie ich wydajności.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr inż. Pawła Gnidy ma układ klasyczny. Praca liczy, wraz ze spisem cytowanej literatury oraz spisem rysunków i tabel, 188 stron; tekst został podzielony na 5 głównych rozdziałów (nie uwzględniając bibliografii, spisów rysunków i tabel oraz streszczeń). W pierwszym

rozdziale autor przedstawił zakres pracy doktorskiej oraz w jasny i precyzyjny sposób sformułował cel swojej pracy. Drugi rozdział, liczący 50 stron, poświęcony jest przeglądowi literatury. Trzeci rozdział pracy stanowi część badawcza licząca 79 stron, która prezentuje wyniki badań własnych Autora wraz z ich dyskusją. W czwartym rozdziale liczącym 7 stron Doktorant przedstawił sposób przygotowania poszczególnych elementów stanowiących strukturę badanych ogniw, a także użyte metody instrumentalne. Rozprawę zamyka rozdział piąty stanowiący podsumowanie uzyskanych wyników i wnioski, po czym następują: spis literatury, rysunków oraz tabel i prezentacja dorobku naukowego Doktoranta, który obejmuje: publikacje, prezentacje konferencyjne, patenty oraz wyróżnienia. Ogólnie bardzo dobrze oceniam rozprawę od strony redakcyjnej; tekst jest napisany płynnym językiem oraz czyta się go z zainteresowaniem. Niektóre rysunki zamieszczone w pracy mogłyby być większe, zwłaszcza jeśli cała strona pracy została przeznaczona na jeden rysunek, który zajmuje tylko pół strony, jak np. rysunek nr 25.

Trzy pierwsze podrozdziały przeglądu literaturowego mają w dużej mierze charakter podręcznikowy, tzn. zebrane są w nich podstawowe wiadomości dotyczące rodzaju ogniw fotowoltaicznych oraz zostały zdefiniowane parametry pracy ogniw fotowoltaicznych, pozwalające na ocenę ich jakości i użyteczności. Ostatni podrozdział został poświęcony ogniom barwnikowym. Opisując poszczególne elementy konstrukcyjne ogniw barwnikowych, Autor przedstawił obecny stan wiedzy w dziedzinie, stosowane rozwiązania konstrukcyjne ogniw barwnikowych. Szczegółowy przegląd literatury pozwolił Doktorantowi wykazać brak systematycznych badań, między innymi, w zakresie:

- wpływu rodzaju nanostruktur  $\text{TiO}_2$  na uzyskiwane wartości parametrów pracy ogniw barwnikowych ,
- wpływu użytego rozpuszczalnika na przyłączenie się barwnika do podłoża  $\text{TiO}_2$  oraz optymalnego czasu zanurzania
- wpływu koadsorbentów na zachowanie nowych barwników, badanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej
- optymalnej grubości warstw blokujących nanoszonych pomiędzy podłożem, a mezoporowatą warstwą półprzewodzącą.

Stąd zbadanie prawidłowo wybranych, istotnych czynników materiałowych i konstrukcyjnych ogniw barwnikowych na ich osiągi, są przedmiotem badań Pana mgr. inż. Pawła Gnidy.

Ogólnie część literaturowa zasługuje na bardzo wysoką ocenę, gdyż Autor dokonał wyczerpującego przeglądu literaturowego, obejmującego dwieście sześćdziesiąt pięć pozycji literaturowych i wykazał się szeroką wiedzą dotyczącą zarówno materiałów stosowanych w strukturach barwnikowych ogniw fotowoltaicznych, jak i podejścia do procesu optymalizacji poszczególnych elementów konstrukcyjnych takich ogniw.

Rozdział trzeci zatytułowany „Część badawcza” zawiera pięć głównych podrozdziałów, z których każdy poświęcony jest kolejnym modyfikacjom struktury ogniwa, aby określić wpływ dokonanych modyfikacji na parametry pracy barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. Pierwszy podrozdział (3.1) przedstawia wyniki dotyczące procesu optymalizacji grubości warstwy  $\text{TiO}_2$ . Doktorant optymalizując ten element ogniwa nanosił różną ilość warstw tlenku tytanu, które następnie były umieszczane w roztworze wybranego, komercyjnego barwnika. Grubość warstwy tlenku tytanu miała wpływa na ilość zakotwiczonych molekuł barwnika, ale również wpływała na ilość światła docierającego do molekuł barwnika. Optymalna grubość warstwy tlenku tytanu została określona na podstawie pomiarów absorbancji warstw tlenku tytanu o różnej grubości z zakotwiczonymi molekułami barwnika i wyznaczonej liczby moli barwnika w fotoanodzie, a także analizy wartości parametrów pracy ogniw z różną grubością warstw  $\text{TiO}_2$ . Brakuje mi tutaj prostych pomiarów transmisji warstw tlenku tytanu bez barwnika, które byłyby dobrym uzupełnieniem przedstawionych wyników. Najlepsze wyniki sprawności ogniw Doktorant uzyskał dla ogniw zawierających w swojej strukturze tlenek tytanu o grubości  $8,5 \mu\text{m}$ .

Kolejnym optymalizowanym elementem procedury wytwarzania ogniw był rodzaj użytego rozpuszczalnika, w którym był rozpuszczany barwnik, a także czas zanurzania warstwy tlenku tytanu w roztworze barwnika. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów zauważono, że wydłużenie czasu zanurzania warstw tlenku tytanu w roztworze barwnika do 72 godzin, powoduje wzrost sprawności ogniw. Pomimo, że otrzymane wyniki świadczą, iż proces kotwiczenia barwnika w warstwie tlenku tytanu zachodzi najintensywniej w początkowych

godzinach przetrzymywania anody w roztworze barwnika, nasuwa się tutaj pytanie czy dalszy wzrost czasu zanurzania warstw  $\text{TiO}_2$  w badanych roztworach powodowałby dalszy wzrost osiągnięć badanych ogniw fotowoltaicznych? Istotnym wynikiem badań Doktoranta jest także wyjaśnienie wpływu rodzaju użytego rozpuszczalnika, w którym był rozpuszczony barwnik na parametry ogniw. Przedstawione wyniki, pokazują, że wraz ze wzrostem wartości liczby donorowej rozpuszczalnika, wzrasta liczba molekuł barwnika zakotwiczonych na powierzchni warstwy tlenku tytanu, co bezpośrednio przekłada się na osiągnięcia ogniw barwnikowych.

W kolejnym kroku procesu optymalizacji wytwarzania ogniw barwnikowych, Doktorant porównał efekt dodania różnego typu koadsorbentów do roztworu barwnika na proces agregacji barwnika, a co za tym idzie na parametry wytwarzanych ogniw. Wykonane obliczenia DFT pozwoliły Doktorantowi określić jaki wpływ ma ułożenie molekuł koadsorbentów względem  $\text{TiO}_2$  na zdolność zakotwiczenia się molekuł koadsorbentu. Otrzymane przez Doktoranta wyniki mogą posłużyć do sformułowania wytycznych w procesie doboru odpowiednich koadsorberów, tak aby obniżyć prawdopodobieństwo strat w ogniwach, w drodze rekombinacji nośników ładunku.

W podrozdziale 3.2, Doktorant przedstawił wyniki badań nad zastosowaniem nowych, zsyntezowanych w zespole pani prof. Ewy Schab-Balcerzak- promotora niniejszej pracy doktorskiej, barwników o strukturze donor(D)- $\pi$ -akceptor(A). Wybrane na potrzeby barwniki zostały dobrze scharakteryzowane pod kątem ich zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych, poprzez zbadanie ich właściwości termicznych, absorpcyjnych w zakresie UV-Vis oraz wyznaczenie ich poziomów HOMO i LUMO przy użyciu woltamperometrii cyklicznej, a także oceniono ich zdolność kotwiczenia się powierzchni tlenku tytanu. Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla barwnika oznaczonego w pracy symbolem D-10 (pochodnej fenotiazyny). Jednak uzyskane wartości PCE dla ogniw z nowymi barwnikami były niższe od wartości PCE uzyskanej dla ogniwa z referencyjnym barwnikiem komercyjnym. Dlatego w dalszym etapie wykorzystano koncepcje wytworzenia ogniwa na bazie mieszaniny dwóch barwników, uzupełniających nawzajem swoje widma absorpcyjne, tak aby zmaksymalizować wykorzystanie promieniowania światła słonecznego. Najlepsze wyniki Doktorant uzyskał dla ogniw, w których

zastosował anodę zanurzaną w roztworze mieszaniny dwóch barwników (komercyjnego N719 i D-10). Należy tutaj podkreślić ilość przeprowadzonych przez Doktoranta eksperymentów obejmujących różną kolejność zanurzania warstwy tlenkowej w odpowiednich roztworach testowanych barwników i ich mieszaninach, a także stosowany różny czas trwania zanurzania oraz testowanie różnych rozpuszczalników.

W dalszej części prac eksperymentalnych dokonano modyfikacji barwnika D-10, w celu poprawy jego rozpuszczalności i ograniczenia stopnia tworzenia się agregatów na powierzchni tlenku tytanu. W ten sposób otrzymano osiem pochodnych fenotiazyny różniących się podstawnikiem w pozycji 7. Doktorant wykazał, że barwniki z dołączoną grupą dibenzotiofenową i dibutylofluorenową pozwalają na uzyskanie wysokich wartości konwersji mocy, wyższych niż w przypadku testowanego ogniwa wzorcowego. Nasuwa się tutaj pytanie czy zaprezentowane przez Doktoranta wyniki w Tabeli nr 24 są wartościami średnimi uzyskanymi z pewnej liczby testowanych ogniw, czy najlepszymi uzyskanymi wynikami dla danego typu ogniwa? Warto byłoby też podać jaka była powtarzalność uzyskanych wyników.

W ramach prowadzonej optymalizacji struktury ogniwa barwnikowego, Doktorant przeprowadził konsekwentnie badania nad wpływem wybranych koadsorbentów na wartości parametrów pracy ogniw zawierających barwnik D-10. Szereg wykonanych eksperymentów pozwolił Doktorantowi zauważyć, że oprócz struktury zastosowanego koadsorbentu istotny jest również dobór rozpuszczalnika.

Kolejnym etapem pracy było wprowadzenie warstwy blokującej w strukturę optymalizowanego ogniwa barwnikowego. Zastosowanie warstwy blokującej zawierającej tylko  $\text{TiO}_2$  dały polepszenie wydajności ogniw w porównaniu do tych, w których zastosowana warstwy blokujące na bazie mieszaniny  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ . W celu określenia optymalnej grubości warstw blokujących, przeprowadzono testy z użyciem warstw blokujących o grubości: 50, 150 i 300 nm. Proszę o skomentowanie dlaczego akurat takie grubości były testowane. Początkowa użyta grubość  $\text{TiO}_2$  na poziomie 50 nm wydaje się dość grubą warstwą. Czy zbyt gruba warstwa blokująca nie powoduje wprowadzenia dodatkowej rezystancji do układu?

Ostatnie etapy modyfikacji struktury ogniw barwnikowych obejmowały zastosowanie dodatkowych nanostruktur  $\text{TiO}_2$  w warstwie mezoporowatej oraz

zastosowanie elektrolitu kobaltowego i przeciwelektrody polimerowej. W wyniku przeprowadzonych systematycznie procesów optymalizacji struktury ogniw barwnikowych, Doktorant mógł w precyzyjny sposób określić krok po kroku efekt zastosowanych modyfikacji poprzez ocenę osiągnięć badanych ogniw. W toku przeprowadzonych badań uzyskano poprawę wydajności ogniw, od początkowo uzyskiwanych wartości PCE na poziomie 3,2% do około 8,5 %. W pracy zabrakło mi informacji na temat stabilności badanych ogniw fotowoltaicznych, powtarzalności uzyskiwanych wartości parametrów i czasu życia zoptymalizowanych ogniw barwnikowych.

W podsumowaniu recenzji chcę podkreślić ogólnie wysoki poziom badań przeprowadzonych przez pana Pawła Gnidy oraz duży nakład systematycznych prac eksperymentalnych jaki wykonał Doktorant w swojej pracy, prowadząc szeroko zakrojony proces optymalizacji struktury badanych ogniw barwnikowych, który może być swego rodzaju przewodnikiem poszerzającym stan wiedzy na temat zależności pomiędzy zastosowanymi modyfikacjami na poziomie stosowanych materiałów i struktury samego ogniwa.

Chciałabym podkreślić, że nieliczne uwagi krytyczne zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i w niczym nie umniejszają mojej bardzo dobrej oceny pracy doktorskiej. Stwierdzam, że rozprawa Pana mgr inż. Pawła Gnidy pt.: „Ogniwa Barwnikowe: Analiza Wybranych Aspektów Materiałowych i Konstrukcyjnych” spełnia wymagania formalne stawiane pracom doktorskim określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Wnioskuje zatem do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr inż. Pawła Gnidy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom recenzowanej rozprawy, wartość naukową przeprowadzonych badań oraz dorobek naukowy Autora wnioskuję do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Gnidy.

*Beata Łuszczynska*

*Dr hab. inż. Beata Łuszczynska, profesor uczelni*