



Politechnika  
Śląska



UCZELNIA  
BADAWCZA  
INICJATYWA DOSKONALISZCI

Wydział Chemiczny  
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Dr hab. inż. **Przemysław Ledwoń**, prof. PŚ

Gliwice, 09.08.2023

### Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Gnidy

Przedłożona rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Gnidy ma tytuł „Ogniwa barwnikowe: analiza wybranych aspektów materiałowych i konstrukcyjnych”. Praca została wykonana w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polskiej Akademii Nauk w Zabrze pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak. Recenzowana praca z zakresu fotowoltaiki jest zgodna z kierunkiem badań prowadzonych od wielu lat w laboratoriach Pracowni Inżynierii Materiałów Funkcjonalnych.

Podczas doktoratu mgr inż. Paweł Gnida wykazał się istotną aktywnością publikacyjną. Na Jego dorobek składają się 23 publikacje naukowe, w tym 12 wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej. Sumaryczny Impact Factor to 102,20. Manuskrypty zostały opublikowane w takich czasopismach jak Materials (6 artykułów), Dyes And Pigments (3 artykuły), Energy And Fuels (2 artykuły), International Journal Of Molecular Sciences (2 artykuły), Electrochimica Acta (1 artykuł), Journal Of Materials Chemistry C (1 artykuł), Journal Of Materials Science (1 artykuł), Journal Of Photochemistry And Photobiology B Biology (1 artykuł), Journal Of Physical Chemistry C (1 artykuł) oraz Optical Materials (1 artykuł). W siedmiu artykułach mgr inż. Paweł Gnida jest pierwszym autorem, co wskazuje na Jego wiodący wkład w ich powstanie. Należy podkreślić, że dla osoby, która jest na początkowym etapie kariery naukowej jest to wyróżniający się dorobek publikacyjny.

Na dorobek naukowy Doktoranta składa się również konferencyjna prezentacja

Politechnika Śląska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. Strzody 9, pok. 111c, 44-100 Gliwice  
+48 32 237 1305  
przemyslaw.ledwon@polsl.pl



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika  
Śląska



UCZELNIA  
BADAWCZA  
UNIWERSYTETU  
ŚLĄSKIEGO

ustna, 3 prezentacje plakatowe oraz 2 patenty. W latach 2020-2021 mgr inż. Paweł Gnida został nagrodzony przez Radę Naukową Centrum Materiałów Polimerowych za wyróżniająca się aktywność naukową. Słabszą stroną działalności naukowej Doktoranta jest brak dłuższego stażu naukowego oraz brak pozyskanych grantów ze środków zewnętrznych.

Rozprawa doktorska ma typowy układ dla prac z zakresu chemii. Rozpoczyna się od streszczenia, później jest cel i zakres pracy, część literaturowa, część badawcza, część eksperymentalna, podsumowanie oraz wnioski, literatura, spis rysunków, spis tabel. Ponadto rozprawa uzupełniona jest wykazem skrótów i oznaczeń, dorobkiem naukowym, publikacjami naukowymi wchodzącymi w zakres rozprawy doktorskiej, publikacjami innymi, listą konferencji naukowych, prezentacji ustnych i plakatowych, patentów, staży naukowych, wyróżnień i stypendiów.

W streszczeniu rozprawy doktorskiej przedstawiony jest krótki wstęp do fotowoltaiki bazującej na ogniwach barwnikowych, gdzie wypunktowano wyznaczone zależności oraz metody badawcze.

Rozdział „Cel i zakres pracy” rozpoczyna się od uzasadnienia wyboru przedmiotu badań, którym jest doskonalenie technologii wytwarzania ogniw barwnikowych. Później przedstawiony jest cel pracy doktorskiej, którym było określenie wpływu modyfikacji materiałowych i konstrukcyjnych ogniw barwnikowych na właściwości fotowoltaiczne. W zakresie pracy wymienione są różne zależności, które wyznaczano i analizowano.

Część literaturowa jest uporządkowana, dobrze wprowadza do tematyki rozprawy. Rozpoczyna się od opisu natury światła i efektu fotowoltaicznego. Następnie wymienione są różne rodzaje ogniw słonecznych pogrupowane w trzy generacje. Opisany jest również rynek fotowoltaiczny w Europie i na świecie. Później praca płynnie przechodzi do charakterystyki parametrów fotowoltaicznych urządzeń bazujących na ogniwach barwnikowych, ich budowy oraz procesów w nich zachodzących. Analizowane są doniesienia literaturowe, w których przedstawiony jest wpływ różnych czynników strukturalnych na parametry ogniw. Obejmują one wpływ rodzaju podłoża, tlenkowych



warstw półprzewodnikowych, warstw blokujących, barwników w tym różnych dodatków, elektrolitu oraz przeciwelektrod. Opis ten jest szczegółowy i dobrze wprowadza do dalszych części pracy. Poparty jest wieloma odnośnikami literaturowymi. Świadczy to o dobrym rozeznaniu mgr inż. Pawła Gnidy w tematyce rozprawy doktorskiej i stanowi dobry wstęp do prowadzenia badań naukowych.

Podsumowując, część literaturowa jest bardzo staranna i właściwie napisana. Zawiera tylko drobne nieścisłości i dyskusyjne sformułowania. Poniżej przedstawione są uwagi do tej części pracy:

- Strona 16: W przypadku półprzewodników organicznych wymieniona została wartość przerwy energetycznej jako 3 eV. W rzeczywistości nie ma konkretnej wartości  $E_g$ , która określa czy dany materiał jest półprzewodnikiem. Są materiały organiczne, które mają większą przerwę energetyczną niż 3 eV, a mają typowe właściwości półprzewodnikowe.

- Strona 19: Opis dotyczący ogniów o heterozłączu objętościowym jest częściowo zdezaktualizowany. Obecne trendy w tym zakresie wskazują na przewagę stosowania niefulerenowych akceptorów.

Kolejny rozdział zatytułowany „Część badawcza” poświęcony jest przedstawianiu i omówieniu wyników badań. Rozpoczyna się on od ogólnego opisu prowadzonych badań, w którym przedstawiony jest tok podejmowania kolejnych działań badawczych. Zarys badań wydaje się być spójny i logiczny. Co istotne, Doktorant podkreśla, że część prezentowanych wyników badań stanowiły podstawę publikacji 11 artykułów naukowych.

W dalszych częściach powyższego rozdziału przedstawione są szczegółowe opisy oraz analizy prowadzonych badań. Początkowe etapy pracy obejmowały optymalizację procesu nanoszenia warstwy  $TiO_2$  w celu przygotowania fotoanody. Jako barwnika używano komercyjnie dostępnego kompleksu rutenu N719. Było to działanie, które miało na celu otrzymanie referencyjnego układu pomiarowego, będącego punktem wyjścia do kolejnych badań. W wyniku prowadzonych testów warstwa  $TiO_2$  o grubości



8,5  $\mu\text{m}$  została uznana jako najkorzystniejsza do prowadzenia dalszych badań. Wyznaczono również wpływ rozpuszczalnika oraz czasu zanurzania w roztworze N719 na parametry ogniw barwnikowych.

Kolejny etap obejmował badania serii różnych barwników organicznych oznaczonych jako D1-10. Obejmowały one charakterystykę termiczną, elektrochemiczną, spektralną UV-VIS oraz fotowoltaiczną wytworzonych ogniw barwnikowych. Wyznaczano wpływy modyfikacji struktury. W toku badań zaobserwowano istotne różnice pomiędzy barwnikami. Najlepsze ogniwa barwnikowe otrzymano wykorzystując pochodną fenotiazyny oznaczoną jako D-10. Badane były również mieszaniny barwników. Ciekawe wyniki otrzymano zwłaszcza dla urządzeń składające się z mieszaniny barwników D-10 i N719.

Drugą badaną serią związków były pochodne fenotiazyny oznaczone jako PTZ-1-8. Dla tej serii związków również przeprowadzono szczegółową charakterystykę, a następnie zastosowano je w ogniwach barwnikowych. Otrzymano szereg interesujących wyników wskazujących na istotne różnice w wydajności ogniw w zależności od struktury związków oraz warunków ich nanoszenia.

W dalszych etapach prac badawczych Doktorant skupił się na analizie zmiennych strukturalnych dla ogniw bazujących na mieszaninie D-10 i N719. Pierwszą zmienną było zastosowanie różnych koabsorbentów. Tylko dla urządzeń z CDCA zaobserwowano poprawę parametrów. Drugą zmienną było zastosowanie warstw blokujących  $\text{TiO}_2$  otrzymanych za pomocą ALD oraz różnych metod roztworowych. Takie podejście do problemu zwiększenia sprawności urządzeń okazało się trafne. Doktorant przypisuje ten efekt ograniczeniu występowania konkurencyjnych procesów rekombinacji ładunków. Ostatnią modyfikacją warstwy aktywnej było wprowadzenie dodatku nanorurek, co również skutkowało wzrostem wydajności.

Rozdział badawczy pracy kończy się próbą zastosowania elektrolitu na bazie związków kobaltu oraz przeciwelektrod polimerowych. Wyniki jednoznacznie wskazują na pogorszenie parametrów ogniw barwnikowych dla tych modyfikacji.



Sposób wykonania pomiarów opisany jest w części eksperymentalnej. Ta część pracy jest nieco słabsza. Zawiera informacje o procedurze wytwarzania próbek, ich pomiarów oraz użytego sprzętu pomiarowego, jednakże ma pewne braki wyszczególnione w uwagach.

Generalnie część badawcza wraz z częścią eksperymentalną opisane są w sposób profesjonalny, o dużej wartości merytorycznej. Jednakże, pomimo wysokiej oceny mam pewne uwagi i pytania, które przedstawiam poniżej:

- W części eksperymentalnej brakuje informacji o sposobie wykonanych części badań np. woltamperometrii cyklicznej, spektroskopii UV-Vis, wyznaczeniu energii HOMO i LUMO.

- Brak jest informacji ile urządzeń było wytwarzanych w każdych warunkach, czy prezentowane wyniki dotyczą średniej, przykładowych, czy maksymalnych wartości. W części opublikowanych manuskryptów, w których prezentowane są wyniki otrzymanych ogniw barwnikowych prezentowane są wyniki średnie wraz z odchyleniem standardowym. Z jakiego powodu nie ma takiej informacji w rozprawie doktorskiej? Wytworzenie ogniw barwnikowych jest procesem wieloetapowym, w którym jest wiele czynników, które mogą prowadzić do zmiany parametrów urządzeń. Z tego powodu nie powinniśmy wyciągać wniosków i porównywać parametrów po zbadaniu tylko jednego takiego ogniwa.

- Rysunek 11: różne skale na zdjęciach SEM utrudniają porównanie warstw  $\text{TiO}_2$

- Tabela 12: Jak można wytłumaczyć tak dużą różnicę grubości dla nałożonych 4 warstw  $\text{TiO}_2$  w porównaniu do 2 i 3? Czy grubość była wyznaczana dla kilku próbek?

- Strona 86: W pracy przedstawiono badania wpływu ogrzewania podłoża tlenkowego do  $80^\circ\text{C}$  przed zanurzeniem w roztworze N719. Wykazano, że takie działanie poprawia wydajność ogniw przez aktywację grup OH. Czy przeprowadzono podobne badania dla różnej temperatury roztworu barwnika?

- W przypadku omówienia sposobu przygotowania fotoanody z mieszaniny barwników zabrakło informacji o stężeniach roztworów. Jest to istotna informacja, która



pozwala na ocenę wpływu takiej mieszaniny na ograniczenie zużycia barwnika rutenowego N719. Rysunek 28a w formie znormalizowanej nie pozwala na taką ocenę.

- W mojej ocenie przy prezentacji i analizie widm UV-Vis nadużywana jest skala znormalizowana, przez co w wielu miejscach prowadzi to do trudniejszej interpretacji wyników. W pewnych przypadkach normalizacja widm UV-Vis może poprawić prezentację wyników, jednakże trzeba pamiętać, że czasem tracimy istotne informacje.

Rozprawa została zredagowana w sposób staranny i rzetelny. W pracy są pewne typowe błędy edytorskie i językowe. Większość to jednak drobne potknięcia językowe, które nie wpływają na pozytywny odbiór pracy. Szczególnie często występuje niekonsekwencja w formacie wstawianych odnośników np. przed kropką, po kropce, ze spacją, bez spacji itd.

Podsumowując, pozytywnie oceniam przedłożoną rozprawę doktorską. Zawiera ona różne elementy nowości w zakresie chemii i inżynierii materiałowej. Otrzymane wyniki przyczyniają się do rozwoju nauki. Stwierdzam, że przedkładana mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Gnidy spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 roku (Dz.U. 2023 poz. 742 z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Pawła Gnidy do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Chciałbym szczególnie podkreślić bardzo wysoką aktywność Doktoranta w zakresie publikacji wyników badań, które zostały otrzymane podczas realizacji tematu pracy doktorskiej. Dzięki takiemu podejściu otrzymane wyniki badań są dostępne szerokiej grupie odbiorców zarówno w formie rozprawy doktorskiej, jak i artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu światowym. W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Gnidy.