

Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii
Materiałowej i Fizyki

Dr hab. Ewa Gondek, prof. PK
Katedra Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Politechnika Krakowska
ul. Podchorążych 1
30-086 Kraków

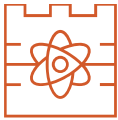
Kraków 2023-08-28

*Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgra inż. Pawła Gnidy
pt. „Ogniwa barwnikowe: analiza wybranych aspektów materiałowych i
konstrukcyjnych”*

Recenzja dostarczonego wydruku manuskryptu pracy doktorskiej została przygotowana na zlecenie Dyrektora Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze, Pani prof. dr hab. Barbary Trzebieckiej. Pan mgr inż. Paweł Gnida swą pracę doktorską zrealizował w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak.

Tematyka badawcza

Wraz z rozwojem cywilizacyjnym rośnie jednocześnie zapotrzebowanie na energię, której głównym źródłem były dotychczas przede wszystkim paliwa kopalne. Perspektywa wyczerpania ich zasobów oraz negatywne skutki ich wydobywania i używania dla środowiska naturalnego są głównymi czynnikami, które napędzają rozwój energetyki odnawialnej. Szczególną rolę w energetyce odnawialnej odgrywa fotowoltaika, głównie ze względu na minimalne oddziaływanie na otoczenie. W ogniwach fotowoltaicznych energia promieniowania słonecznego ulega konwersji na energię elektryczną. Pierwszymi ogniwami fotowoltaicznymi, które znalazły praktyczne zastosowania, jako źródło energii elektrycznej były fotoogniwa krzemowe. Obecnie fotoogniwa krzemowe są już powszechnie stosowane. Z czasem pojawiły się inne rodzaje fotoogniw, takie jak: ogniwa wielozłączone do zastosowań specjalnych, głównie w kosmosie, fotoogniwa cienkowarstwowe CIGS, fotoogniwa barwnikowe DSSC, fotoogniwa organiczne czy ostatnio bardzo intensywnie rozwijane fotoogniwa perowskitowe. Najważniejsze czynniki decydujące o atrakcyjności danego typu fotoogniwa to sprawność i koszty uzyskania mocy jednostkowej. Drugi z tych czynników jest główną przyczyną, dla której rozwijane są fotoogniwa barwnikowe i organiczne, których sprawności są co prawda niższe od na przykład fotoogniw krzemowych, jednakże koszty uzyskania mocy jednostkowych mogą być dla nich znacznie niższe. Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej pana mgra inż. Pawła Gnidy związana jest z tymi właśnie fotoogniwami. Chociaż fotoogniwa barwnikowe są już wytwarzane na skalę przemysłową i powszechnie stosowane w budownictwie, to nadal w wielu zespołach badawczych na świecie prowadzone są prace nad poprawą ich parametrów użytkowych, głównie sprawności. W ten nurt aktywności naukowej wpisuje się recenzowana praca doktorska, której tematykę oceniam jako bardzo aktualną.



Każde fotoogniwo (komórka fotowoltaiczna) jest strukturą wielowarstwową, w której warstwami zewnętrznymi są elektrody. Jedna z elektrod osadzona jest na transparentnym podłożu, spełniającym rolę fundamentu utrzymującego strukturę fotoogniwa. Pomiędzy elektrodami znajduje się obszar aktywny, w którym absorbowane jest promieniowanie słoneczne i generowane są ładunki elektryczne, które odprowadzane są do elektrod. Dla uzyskania maksymalnej wydajności fotoogniwa koniecznym jest zapewnienie silnej absorpcji światła w jego obszarze aktywnym, w możliwie szerokim zakresie spektralnym oraz bezstratne odprowadzenie wygenerowanych ładunków elektrycznych do elektrod. Spełnienie tych warunków wymaga starannego zaprojektowania struktury fotoogniwa, w tym doboru materiałów z uwzględnieniem ich struktury. Wymaga również znajomości zjawisk fizycznych zachodzących wewnątrz komórki fotowoltaicznej. W komórkach fotoogniw organicznych rolę przedniej elektrody spełnia domieszkowana fluorem warstwa tlenku cyny (FTO) osadzona na podłożu szklanym, bądź innym, które może być elastycznym. Na warstwie FTO znajduje się kilkumikronowa warstwa mezoporowatego ditlenku tytanu impregnowanego barwnikiem. Kolejną warstwą jest elektrolit, który może być w postaci ciekłej, żelowej lub stałej. Struktura zamykana jest tylną elektrodą (przeciwelektrodą) naniesioną na warstwie FTO, osadzonej na szkło. O wydajności fotoogniwa barwnikowego decyduje grubość i struktura warstwy ditlenku tytanu, właściwości absorpcyjne użytego barwnika oraz jego koncentracja w mezoporowatej warstwie ditlenku tytanu, jak również i rodzaj zastosowanego elektrolitu. **Wpływ właściwości elementów składowych fotoogniwa barwnikowego na jego parametry był przedmiotem badań doktoranta.**

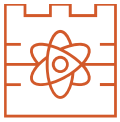
Cel i zakres pracy doktorskiej

Cel i zakres pracy doktorskiej wypełniają treść pierwszego rozdziału dysertacji. W rozdziale tym doktorant napisał: „*Celem niniejszej pracy doktorskiej było określenie wpływu przeprowadzonych modyfikacji materiałowych i konstrukcyjnych ogniw barwnikowych na parametry fotowoltaiczne w kierunku poprawy ich wydajności*”.

Dla osiągnięcia założonego celu doktorant przeprowadził badania technologiczne w zakresie modyfikacji elementów składowych fotoogniwa barwnikowego i wpływu tych modyfikacji na parametry fotoogniwa. Modyfikacje te obejmowały:

- grubość mezoporowatej warstwy tlenku tytanu(IV),
- sposób przygotowania mezoporowatej warstwy TiO_2 oraz sposoby wprowadzenia do niej barwników,
- użycie różnych barwników, ich mieszanin oraz zastosowanie koadsorbantów dla poprawy ich immobilizacji w warstwie TiO_2 ,
- wprowadzenie nanostruktur TiO_2 do mezoporowatej warstwy TiO_2 ,
- zastosowanie warstwy TiO_2 blokującej przepływ ładunków dodatnich do anody,
- zastosowanie różnych elektrolitów,
- zastąpienia platynowej katody warstwą półprzewodnika organicznego.

Doktorant wytworzył barwnikowe komórki fotowoltaiczne, w których wprowadził wymienione modyfikacje. Dla wytworzonych komórek fotowoltaicznych



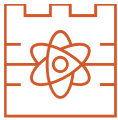
określił wpływ wprowadzonych modyfikacji na ich parametry fotowoltaiczne. Uważam, że cel pracy doktorskiej został sformułowany poprawnie a jej zakres jest do niego adekwatny.

Struktura i zawartość pracy

Recenzowana dysertacja podzielona została na 8 numerowanych rozdziałów, które poprzedzone są Wykazem skrótów i streszczeniami w języku polskim i angielskim. Na końcu dysertacji doktorant zamieścił wykaz swoich osiągnięć obejmujący: publikacje, prezentacje na konferencjach, patenty, staże naukowe oraz wyróżnienia i stypendia. Dysertacja liczy 192 strony i w swej treści zawiera 50 rysunków i 32 tabele. Wyniki badań własnych prezentowane są na 36 rysunkach, natomiast badania cząstkowe są podsumowywane w 20 tabelach.

Zasadniczą część dysertacji stanowią trzy pierwsze rozdziały: Rozdział 1 prezentuje cel i zakres pracy doktorskiej, Rozdział 2 jest efektem badań literaturowych doktoranta w tematyce fotoogniw barwnikowych, natomiast Rozdział 3 zatytułowany *Część badawcza* przedstawia wyniki badań eksperymentalnych doktoranta. Rozdział 4 zatytułowany *Część eksperymentalna* zawiera opis zastosowanej aparatury badawczej w zrealizowanych badaniach oraz zastosowane procedury technologiczne. W moim przekonaniu bardziej właściwym byłoby nadanie temu rozdziałowi tytułu np. *Aparatura i procedury technologiczne*, gdyż zasadnicza część eksperymentu jest przedstawiona w Rozdziale 2.

Część pierwsza Rozdziału 2, obejmująca podrozdziały 2.1 do 2.3 ma charakter wstępny, w której doktorant przybliży czytelnikowi efekt fotowoltaiczny i wymienia rodzaje komórek fotowoltaicznych, sklasyfikowane w trzech generacjach. Następnie definiuje parametry charakteryzujące komórki fotowoltaiczne, które w dalszej części dysertacji nazywa parametrami fotowoltaicznymi. Treści zawarte na kolejnych stronach Rozdziału 2 poświęcone są fotoogniwom barwnikowym (DSSC). Po opisanu zasady działania fotoogniwa barwnikowego, doktorant na podstawie danych literaturowych przedstawia kolejno wpływ poszczególnych elementów składowych barwnikowej komórki fotowoltaicznej na jej parametry fotowoltaiczne. W przypadku fotoanody przedstawiane są wyniki literaturowe dotyczące wpływu grubości warstwy TiO_2 , temperatury jej wygrzewania oraz zawartości nanostruktur na parametry fotowoltaiczne ogniwa. Dane literaturowe nie dają jednoznacznej odpowiedzi na temat optymalnej grubości mezoporowatej warstwy TiO_2 w ogniwach DSSC, jak również i korzyści płynących z wprowadzenia nanocząstek do mezoporowatej warstwy TiO_2 . Poprawę działania fotoogniwa barwnikowego można uzyskać wprowadzając warstwę blokującą dla ładunków dodatnich, co doktorant zaznaczył w dysertacji. Jednakże dobór grubości warstwy blokującej ładunki dodatnie w ogniwach DSSC jest uzależniony od konkretnych warunków przygotowania urządzenia. Barwniki stosowane w fotoogniwach barwnikowych są przedmiotem licznych publikacji i doktorant poświęcił im aż 13 stron w dysertacji. Kolejne strony Rozdziału 2 poświęcone są elektrolitom i elektrodzie tylnej

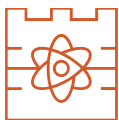


(przeciwelektrodzie). Najważniejszym wnioskiem wynikającym z przeprowadzonego przeglądu literaturowego jest stwierdzenie doktoranta, że ogniwa barwnikowe są nadal rozwijane a „prace nad ogniwami DSSC dotyczą modyfikacji każdego z elementów składowych urządzenia z elektrolitem włącznie” (str.25). Doktorant zwraca przy tym uwagę, że nie wszystkie wyniki literaturowe są jednoznaczne. Stąd wynikała również Jego motywacja do podjęcia badań, których efekty prezentowane są w dalszej części dysertacji. Doktorant niewątpliwie stara się wykazać w Rozdziale 2 zasadność badań wpływu parametrów i sposobu wytwarzania każdego z elementów składowych fotoogniwa barwnikowego na jego właściwości użytkowe. W oparciu o badania literaturowe, których efektem jest Rozdział 2 doktorant sformułował cel swojej pracy doktorskiej i jej zakres. Doktorant przyznaje to na pierwszej stronie Rozdziału 3, pisząc: „*Inspiracją do podjęcia poszczególnych etapów badań był dokonany przegląd literaturowy.*” Stąd wynika wniosek, że kolejność Rozdziałów 1 i 2 powinna być zamieniona.

W Rozdziale 3 doktorant przedstawia wyniki badań własnych zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej, kolejne podrozdziały poświęcone są zagadnieniom związanym z poszczególnymi elementami składowymi struktur organicznego ogniwa fotowoltaicznego.

Badania fotoanady dotyczyły wpływu grubości mezoporowatej warstwy TiO_2 impregnowanej komercyjnie dostępnym barwnikiem N719 na absorbancję światła w warstwie. Badania te wykazały, że najwyższą absorbancją światła cechują się impregnowane barwnikiem N719 mezoporowate warstwy TiO_2 o grubości z zakresu $\sim 8,5 \div 9,0 \mu\text{m}$, które wytwarzane były poprzez trzykrotne nakładanie cieńszych warstw metodą sitodruku. Badania morfologii powierzchni warstw wykazały, że impregnacja barwnikiem powoduje wygładzanie ich powierzchni. Dla wytworzonego fotoogniwa o strukturze szkło/FTO/ TiO_2 +N719/El-HSE/Pt/FTO/szkło uzyskano najwyższą sprawność dla fotoanody z trzykrotnie nakładaną warstwą TiO_2 . Stąd w dalszych badaniach stosowano fotoanody z mezoporowatymi warstwami TiO_2 , wytwarzanymi poprzez trzykrotne nakładanie cieńszych warstw.

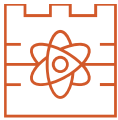
O absorbancji fotoanody decyduje głównie koncentracja barwnika w mezoporowatej warstwie TiO_2 . Barwnik jest wprowadzany do warstwy TiO_2 poprzez jej impregnację jego roztworem. Stąd o ostatecznej koncentracji barwnika w warstwie TiO_2 decyduje jej zwilżalność przez roztwór barwnika oraz jego lepkość. Ze względu na niewielkie rozmiary porów w mezoporowatej warstwie TiO_2 jej impregnacja roztworem wymaga odpowiednio długiego czasu. Doktorant w badaniach testował zastosowanie w roli rozpuszczalników metanol (MeOH), *N,N*-dimetylformamid (DMF) oraz mieszaninę acetonitrylu z *tert*-butanolem (ACN:*t*-BuOH) i dla sporządzonych roztworów badał wpływ czasu zanurzenia w nich warstw TiO_2 na absorbancję światła i ostatecznie na parametry wykonanych komórek fotowoltaicznych. Na tym etapie badań używanym barwnikiem był N719. Badania wykazały, że zgodnie z oczekiwaniami najkorzystniejszym jest długie moczenie warstw TiO_2 w roztworach barwnika a



najlepszym rozpuszczalnikiem z badanych okazała się mieszanina acetonitrylu z *tert*-butanolem. Stąd w dalszych badaniach stosowana była tą mieszaninę jako rozpuszczalniki barwników.

Niekorzystnym efektem towarzyszącym wprowadzaniu barwnika do mezoporowatej warstwy TiO₂ może być agregacja cząstek barwnika. Zjawisku temu przeciwdziała się poprzez zastosowanie koadsorbantów. Doktorant podjął się w tym zakresie badania nad wyborem najkorzystniejszego koadsorbanta dla barwnika N719. W badaniach wspomagał się obliczeniami DFT. Badania wykazały, że najbardziej odpowiednim z przebadanych koabsorbentów jest kwas chenodeoksycholowy (CDCA). Dla fotoogniwa wytworzonego z zastosowaniem tego koadsorbenta uzyskano sprawność $PCE=6,22\%$ (Tab.15), podczas gdy wcześniej w Tab. 14 prezentowane były lepsze sprawności (6,24% i 6,30%) uzyskane bez zastosowania koadsorbanta. Oczekuję, że doktorant skomentuje to podczas obrony doktoratu.

Jednym z czynników decydujących o atrakcyjności fotoogniw barwnikowych są niskie koszty ich wytwarzania. W kosztach tych znaczący udział mają barwniki. Aktualnie powszechnie stosowane są kompleksy metali, głównie rutenu (II) (N719 i N3). Konkurencją dla tych barwników mogą być niezawierające jonów metali związki organiczne o strukturze donor(D)- π -akceptor(A). Przedmiotem badań doktoranta była seria barwników tego typu, zsyntezowanych w zespole jego promotor, Pani profesor Ewy Schab-Balcerzak. Jeden z przebadanych związków, oznaczony jako **D-7** jest nowym związkiem, który wcześniej nie był opisywany w żadnej publikacji. Barwniki te dobrze rozpuszczały się w rozpuszczalniku DMF, który dla N719 też dawał bardzo dobre wyniki. Badania wykazały, że wszystkie badane barwniki dobrze wypełniały pory TiO₂ i kotwiczyły się do grup hydroksylowych. Najwyższą sprawność PCE fotoogniwa (4,71%), wielokrotnie wyższą niż dla innych barwników uzyskano stosując barwnik będący pochodną fenotiazyny, oznaczony jako **D-10**. Jednakże niesatysfakcjonujący poziom osiągniętej sprawności z pojedynczym barwnikiem skłonił doktoranta do podjęcia badań nad zastosowaniem mieszaniny barwników, co pozwala rozszerzyć spektralny zakres absorpcji światła i w efekcie może przyczynić się do poprawy sprawności fotoogniwa. Kierując się tą przesłanką doktorant zbadał mieszaninę barwników N719 i **D-10**. W efekcie, uzyskał sprawność fotoogniwa $PCE=7,10\%$, znacznie wyższą niż dla handlowo dostępnego barwnika N719. Obiecujące wyniki z zastosowaniem barwnika **D-10** stały się impulsem do dalszych badań pochodnych fenotiazyny. W grupie badawczej Pani promotor wytworzono pochodne fenotiazyny poprzez zmodyfikowanie związku **D-10**, w którym zastępowano łańcuch etylowy na oktylowy. Doktorant wyznaczył charakterystyki znormalizowanej absorpcji światła dla ośmiu takich związków, zarówno w roztworach, jak i związanych w mezoporowatej warstwie TiO₂. Badania wykazały istotny wpływ zastosowanego rozpuszczalnika. Zastosowanie pochodnych fenotiazyny w wytworzonych fotoogniwach barwnikowych aż w trzech przypadkach barwników dało wyższe sprawności PCE niż dla ogniwa wzorcowego z barwnikiem N719. Jednakże ze względu na prostsze procedury



technologiczne, do ostatniego etapu zaplanowanego cyklu badawczego, zakładającego optymalizację fotoogniw wybrany został barwnik **D-10**. W tym etapie badawczym testowano również użycie koadsorbantów, warstw blokujących ładunki dodatnie, obecność nanostruktur TiO_2 w mezoporowatych warstwach TiO_2 , użycie elektrolitu zawierającego parę redoks $\text{Co}^{2+/3+}$ oraz polimerowej elektrody tylnej (przeciwelektrody).

Zastosowanie koadsorbanta CDCA dla barwnika **D-10** podniosło sprawność fotoogniwa z 6,25% (Tab.22) do 6,78% (Tab.27), w obu przypadkach zastosowano rozpuszczalnik ACN:*t*-BuOH. Testy warstw blokujących dwuskładnikowych TiO_2 :ZnO oraz TiO_2 wykazały przydatność tych drugich. Fotoanoda z barwnikiem N719 i z wytworzoną metodą ALD warstwą blokującą TiO_2 o grubości 150 nm wykazała najsilniejszą absorpcję ze wszystkich przebadanych w niemal całym zakresie spektralnym. Natomiast maksymalna sprawność $PCE=8,49\%$ przy użyciu barwnika N917 osiągnięta została dla warstwy blokującej TiO_2 o grubości 50 nm (Tab.28). Jednocześnie dla tej grubości warstwy buforowej TiO_2 uzyskano najwyższe wartości napięcia obwodu otwartego V_{oc} i współczynnika wypełnienia FF . Jednakże ze względu na koszty finalne wytwarzania organicznych komórek fotowoltaicznych, w dalszych badaniach zastosowano alternatywną metodę wytwarzania warstw blokujących TiO_2 . Badania wykazały, że obecność warstwy blokującej ma korzystny wpływ na prąd zwarcia J_{sc} . Badania obecności nanodrutów lub nanorurek TiO_2 w mezoporowatej warstwie TiO_2 wykazały, że jedynie nanorurki TiO_2 poprawiają sprawność fotoogniwa barwnikowego.

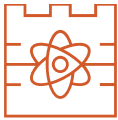
Z doniesień literaturowych wynika, że rekordową sprawność ogniwa DSSC osiągnięto stosując elektrolit kobaltowy. Z tej przyczyny doktorant podjął badania nad zastosowaniem w wytwarzanych fotoogniwach barwnikowych syntezowanego elektrolitu kobaltowego oraz elektrody polimerowej w miejsce elektrody platynowej. Niestety, te zmiany nie przyniosły spodziewanego efektu, gdyż uzyskano niższe gęstości prądów zwarcia J_{sc} oraz niższe napięcia obwodu otwartego V_{oc} i stąd niższe wydajności PCE . Również zastosowanie elektrody polimerowej nie przyniosło poprawy wydajności w stosunku do konstrukcji z elektrodami platynowymi.

W Rozdziale 4 dysertacji doktorant wymienia aparaturę pomiarową użytą w pomiarach, zastosowane materiały oraz przedstawia opisy procedur technologicznych.

W Rozdziale 5 doktorant podsumował swoje dokonania w zakresie modyfikacji materiałowych i konstrukcji barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. W rozdziale tym doktorant odniósł się do zrealizowanych wątków badawczych, podając przy tym osiągnięcia, jakie uzyskał w efekcie ich realizacji. Każdemu z wątków badawczych poświęcił osobny fragment, będący niejako podrozdziałem Rozdziału 5.

Metodyka badań

Zrealizowany przez pana mgr inż. Pawła Gnidę cykl badawczy obejmował charakteryzację stosowanych materiałów, wytworzenie i charakteryzację struktur fotoanody oraz wytwarzanie i charakteryzację ogniw fotowoltaicznych.



Warstwy mezoporowatego ditlenku tytanu TiO_2 wytwarzane były z handlowo dostępnej pasty (18NR-T, Greatcell Solar Materials) metodą sitodruku. Do tej samej pasty, zawierającej nanocząstki kuliste dodawane były nanodruity i nanorurki. Natomiast warstwy blokujące wytwarzane były pięcioma metodami: (a) metodą rozpylania magnetronowego, (b) metodą ALD, (c) metodą zol-żel (prekursorem TiCl_4) i moczeniem, (d) metodą zol-żel i techniką spin-coating, (e) metodą zol-żel (prekursorem izopropanol tytanu(IV)) i techniką dip-coating.

Fotoanody wytwarzane były poprzez zanurzenie podłoża z warstwą FTO i mezoporowatą warstwą TiO_2 w roztworach barwników, dla przygotowania których użyto różnych rozpuszczalników a do niektórych roztworów dodano koadsorbantów.

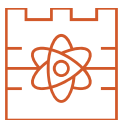
Elektrolit kobaltowy doktorant uzyskał w drodze jego syntezy zgodnie z podaną procedurą. Przeciwelektrody platynowe były wytwarzane z pasty metodą sitodruku na podłożach szklanych z warstwą FTO, natomiast przeciwelektrody polimerowe były wytwarzane z roztworu PEDOT:PSS, również z dodatkiem grafenu. Po złożeniu fotoanody i przeciwelektrody, przestrzeń pomiędzy nimi wypełniana była handlowo dostępnym elektrolitem lub elektrolitem kobaltowym. W efekcie otrzymywano ogniwo DSSC.

Przebieg reakcji chemicznych w funkcji temperatury badano różnicową kalorymetrią skaningową (DSC) i metodą analizy termogravimetrycznej. Strukturę krystalograficzną warstw TiO_2 doktorant badał metodą defraktometrii rentgenowskiej XRD. W badaniach morfologii powierzchni warstw i struktur zastosowana została metoda mikroskopii sił atomowych AFM i metoda skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. W badaniach tych doktorant korzystał również z mikroskopii optycznej. Właściwości absorpcyjne roztworów barwników oraz przygotowanych struktur warstwowych badane były z użyciem spektrofotometrii UV-Vis-NIR. Natomiast charakterystyki prądowo-napięciowe wyznaczane były w standardowym układzie do badania struktur komórek fotowoltaicznych.

W mojej opinii doktorant zastosował procedury technologiczne adekwatne do założonych celów cząstkowych, właściwe metody pomiarowe oraz odpowiednie metody opracowania wyników pomiarowych.

Prezentacja i dyskusja wyników

Wyniki badań zostały zaprezentowane na 36 rysunkach, których jakoś oceniam jako dobrą. Na 11-tu rysunkach zaprezentowane zostały charakterystyki prądowo-napięciowe wytworzonych organicznych ogniów fotowoltaicznych. Dyskusje prezentowanych wyników i ich interpretację uważam za właściwe. Dla porównania wyników uzyskanych dla wytworzonych fotoogniów z wynikami fotoogniów wzorcowych doktorant zestawiał te wyniki w 20 tabelach. Zestawienia te ułatwiają czytelnikowi porównanie otrzymanych przez doktoranta wyników.



Bibliografia i jej wykorzystanie

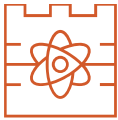
W Rozdziale Literatura zamieszczono 265 pozycji, których dobór i wykorzystanie oceniam jako właściwe. 162 pozycje ukazały się w ostatnich 10-ciu latach, co potwierdza aktualności tematyki badawczej recenzowanej pracy doktorskiej. Doktorant jest pierwszym autorem w 3 pracach w wykazanych w Literaturze, a w innych 7-miu pracach jest współautorem na dalszych miejscach.

Uwagi szczegółowe

Doktorantowi nie udało się ustrzec od popełnienia pomyłek o charakterze edytorskim i stylistycznym. Dążąc do poprawności nieco przesadził, gdyż pisząc o wielkościach fizycznych zapomniał, że każda wielkość fizyczna jest określona przez wartość i jednostkę, stąd przykładowo zamiast pisać wartość prądu, wartość napięcia, wartość grubości, wystarczy napisać prąd, napięcie, grubość. W Sekcji 2.3 doktorant poprawnie zdefiniował natężenie prądu zwarcia I_{sc} (zamiennie gęstość prądu) jako punkt przecięcia charakterystyki prądowo-napięciowej z osią prądu (z osią rzędnych). Tymczasem na wszystkich charakterystykach prądowo-napięciowych na osiach rzędnych zamiast „gęstość prądu” jest napisane „gęstość prądu zwarcia”, co jest niewłaściwe.

Niektóre z zauważonych innych niedociągnięć przedstawiam w poniższej tabeli.

Nr strony	linia	Uwaga
16	3 od dołu	Jest napisane: „...Na granicy faz złącza p-n następuje dyfuzja wolnych ładunków, [7,8].” A powinno być: „Na granicy faz złącza p-n następuje dysocjacja ekscytonów na swobodne ładunki [7,8]”
20	4 od dołu	„Najistotniejszym elementem przy otrzymywaniu ogniw fotowoltaicznych jest charakterystyka ich parametrów PV, której można dokonać przez wykorzystanie takich technik jak pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V), określenie procentowej konwersji padających fotonów na generowane elektrony (IPCE, z ang. incident photon-to-current efficiency) oraz”. To zdanie wymaga poprawy.
25	7 od góry	„...zdolność pracy w różnych warunkach oświetlenia takich jak <u>szero</u> ki kąt padania światła i niskie natężenie promieniowania.” Prawdopodobnie doktorant miał na myśli niską wrażliwość ogniw DSSC na zmiany kąta oświetlenia.
45	1 od góry	„w literaturze obserwuje się czasem zależność między wartością przerwy energetycznej...”. Lepiej byłoby: „w literaturze dyskutowana jest czasem zależność pomiędzy wartością przerwy energetycznej.”
54	4 od góry	„szeroko stosowaną pułxzarą redoks są jony kobaltu..”. To wymaga korekty.

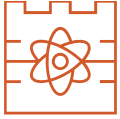


75	11 od góry	„... <u>Omawiając zależność grubości warstwy TiO_2 od gęstości prądu zwarcia</u> warto odnieść się dodatkowo do”. A może odwrotnie?
155	2 od dołu	„ <u>Najprawdopodobniej było to spowodowane faktem, iż zbyt gruba warstwa TiO_2 absorbuje lub odbija część padającego światła utrudniając tym samym dotarcie fotonów do cząsteczek barwnika.</u> ” Czy cieńsze warstwy TiO_2 nie odbijają światła?

Pytania do doktoranta

W trakcie lektury manuskryptu nasunęły mi się pytania, które kierują do doktoranta:

- 1) Doktorant na stronie 70 napisał: „*Biorąc pod uwagę zmianę chropowatości poszczególnych podłoży można się zastanawiać nad jego wpływem na końcowe parametry fotowoltaiczne urządzenia, ponieważ z jednej strony wysoka wartość RMS może powodować mniejsze odbijanie padającego światła, co prawdopodobnie poprawia wydajność procesów PV.*” Światło odbite od szorstkiej powierzchni zawiera składową zwierciadlaną i dyfuzyjną. Którą ze składowych w wiązce odbitej doktorant miał na myśli? Podobnie, w wiązce transmitowanej można wyróżnić składową kierunkową (spełniającą warunek załamania) oraz składową dyfuzyjną. Która ze składowych może przyczynić się do poprawy wydajności fotoogniwa i dlaczego?
- 2) Wydajności *PCE* podawane są w dysertacji z dokładnością do 1/100 %. W wielu miejscach dysertacji porównywane są fotoogniwa o niewiele różniących się wydajnościach *PCE* (kilka setnych procent). Przykładowo, na stronie 75 porównywane są wydajności *PCE* wynoszące 5,99%, 5,75% i 5,80%. Nasuwa się zatem pytanie: jaka jest niepewność wyznaczenia *PCE*? Czy różnice tych wartości *PCE* nie mieszczą się w granicach niepewności pomiarowej? Czy doktorant badał powtarzalność procedur technologicznych i zna rozrzuty *PCE* wynikające z rozrzutów technologicznych?
- 3) Dla każdego z zastosowanych barwników uwzględnionych w Tabeli 14 największe wydajności *PCE* osiągnięte zostały dla najdłuższych czasów moczenia podłoża FTO z mezoporowatą warstwą TiO_2 . Dlaczego doktorant nie prezentuje wyników dla dłuższych czasów?
- 4) Jakie były rozmiary porów w mezoporowatych warstwach TiO_2 a jakie są rozmiary cząstek użytych barwników? Jaki promień krzywizny miała igła (tip) mikroskopu AFM?
- 5) Warstwy blokujące BL nanoszone z zoli technikami dip-coating i moczenia osadzone były na obu stronach podłoża. Czy warstwy osadzone na podłożu od strony, z której struktury są oświetlane były usuwane, czy pozostawiane? Jeśli były pozostawiane, to jaki miały one wpływ na parametry PV?



Dorobek doktoranta

Pan mgr inż. Paweł Gnida jest współautorem 24 artykułów naukowych wykazanych w bazie SCOPUS, które w dniu sporządzania tej recenzji miały łącznie 202 cytowania, z których 134 to obce cytowania. Jego indeks Hirscha z wszystkich cytowań wynosi $h=8$ a z obcych cytowań $h=6$. Te wskaźniki bibliometryczne jak na początkującego naukowca oceniam bardzo wysoko.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że pan mgr inż. Paweł Gnida w swoim dorobku naukowym ma już współautorstwo dwóch patentów.

Wyniki swoich badań prezentował na konferencjach, w postaci jednego wystąpienia ustnego i trzech plakatów. Odbył staż naukowy w Rumuńskiej Akademii Nauk. Za wyróżniającą się działalność naukową został wyróżniony przez Radę Naukową Centrum Materiałów Polimerowych PAN w Zabrze.

Zrealizował grant badawczy służący rozwojowi młodych naukowców.

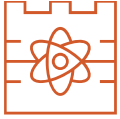
Ocena rozprawy

Rozprawa doktorska pana mgr inż. Pawła Gnidy dotyczy organicznych ogniw fotowoltaicznych, ma charakter eksperymentalny i łączy w sobie dwa istotne wątki badawcze: technologiczny i pomiarowy. Przedmiotem badań doktoranta były wszystkie elementy składowe barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego DSSC oraz wpływ ich parametrów, jak również sposobu ich wytworzenia na parametry PV fotoogniw. Elementami nowości przedstawionymi w dysertacji są w mojej opinii: porównanie zastosowanych rozpuszczalników barwników oraz wpływ czasu impregnacji mezoporowatych warstw TiO_2 barwnikami, zastosowanie nowych barwników (pochodne fenotiazyny) oraz ich mieszanin z N719, zbadanie przydatności elektrolitu kobaltowego oraz elektrod polimerowych PEDOT:PSS w technologii fotoogniw barwnikowych. Efektem pracy doktorskiej są opracowane barwnikowe fotoogniwa o wydajności 8,10 %. Wyniki doktoratu pana mgr inż. Pawła Gnidy zostały opublikowane w 12 artykułach naukowych oraz były przedmiotem 1 ustnej i 3 prezentacji posterowych na konferencjach naukowych.

Doktorant wykazał się praktyczną znajomością procedur technologicznych i biegłością w stosowaniu metod charakteryzacji wytwarzanych przez siebie materiałów i struktur. Sformułowany cel pracy doktorskiej osiągnął realizując badania technologiczne i pomiarowe. Tekst dysertacji pomimo niedociągnięć, typowych dla początkujących naukowców i uwag natury formalnej oceniam całościowo pozytywnie. Stosowana terminologia jest w większości prawidłowa i precyzyjna.

6. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska pana mgra inż. Pawła Gnidy pt. " *Ogniwa barwnikowe: analiza wybranych aspektów materiałowych i konstrukcyjnych* ", niezależnie od wymienionych wcześniej uwag krytycznych, stanowi wartościowy wkład doktoranta do tematyki fotoogniw barwnikowych. Wartość wyników cząstkowych przedstawianych w dysertacji została już wcześniej pozytywnie zweryfikowana przez recenzentów artykułów,



w których były one publikowane. Pan mgr inż. Paweł Gnida przedstawiając w dysertacji wartościowe wyniki z realizacji swej pracy doktorskiej dowiódł jednocześnie, że jest dojrzałym naukowcem, zdolnym do prowadzenia samodzielnych badań w tematyce fotoogniw barwnikowych. Założony cel pracy doktorskiej został osiągnięty.

Na tej podstawie stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca doktorska pana mgra inż. Pawła Gnidy pt. " *Ogniwa barwnikowe: analiza wybranych aspektów materiałowych i konstrukcyjnych* ", spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w artykule 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz.U. 2018 poz 1668 z póź. Zm.).

Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie rozprawy doktorskiej pana mgra inż. Pawła Gnidy w dyscyplinie nauki chemiczne do publicznej obrony przed Radą Naukową Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu.

Jednocześnie, mając na uwadze ogromny materiał doświadczalny będący efektem zrealizowanego doktoratu i wysoką wartość naukową otrzymanych wyników, istotnie wzbogacających wiedzę w zakresie barwnikowych ogniw fotowoltaicznych stawiam wniosek o wyróżnienie zrecenzowanej pracy doktorskiej pana mgra inż. Pawła Gnidy.

E. Gondek