

Gliwice, 08.07.2025 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Muhammad Faisal Amin, M.Sc., zatytułowanej:  
„Optimization of dye-sensitized solar cells based on phenothiazine derivatives”

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo Dyrektora Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, prof. dr hab. Barbary Trzebickiej, zgodnie z Uchwałą Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk z dnia 17.06.2025 r.

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską pan Muhammad Faisal Amin, M.Sc. zrealizował w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze, pod merytoryczną opieką pani prof. Dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak i promotora pomocniczego, pana dr inż. Pawła Gnidy.

Rozprawa doktorska pana Muhammad Faisal Amin, M.Sc. stanowi jednolity, zwięzły, aczkolwiek pełny w aspekcie merytorycznym, manuskrypt przygotowany w języku angielskim. Łącznie rozprawa liczy sobie 170 stron, w tym 48 rysunków oraz 19 tabel. Cytowana literatura obejmuje 368 pozycji literaturowych, stanowiących fachowe piśmiennictwo dotyczące podjętego w ramach rozprawy doktorskiej zagadnienia. Zdecydowaną większość cytowanych pozycji stanowią prace opublikowane w ostatnich latach.

Rozprawa doktorska ma typowy układ dla prac z dyscypliny nauk chemicznych. Składa się ona kolejno ze streszczenia, omówienia celu oraz zakresu pracy, części literaturowej, omówienia wyników, opisu metod badawczych oraz procedur syntetycznych, podsumowania oraz wniosków, a także wykazu cytowanej literatury. Rozprawę uzupełniają wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, spis rysunków, spis tabel oraz podsumowanie dorobku naukowego Doktoranta.

---

Streszczenie rozprawy pokrótce uzasadnia podjęcie tematu badawczego, przedstawiając zalety barwnikowych ogniw fotowoltaicznych (dalej: "ogniw barwnikowych"), nakreśla cel pracy i syntetycznie opisuje najważniejsze wyniki badań prowadzonych przez Doktoranta.

Sekcja poświęcona celowi i zakresowi pracy ponownie wymienia zalety ogniw barwnikowych, wspominając ponadto o ich komercyjnym wdrożeniu, brak tutaj jednakże odniesienia literaturowego czy informacji o budowie wdrożonego ogniwa. Dalsza część sekcji przedstawia zakres podjętych prac badawczych - należy tutaj pochwalić wieloaspektowość przeprowadzonych badań, gdyż obejmowały one nie tylko zmiany struktury chemicznej barwnika (pochodna fenotiazyny), lecz również zmiany w konstrukcji samych ogniw, tzn. zastosowanie dodatkowych warstw blokującej i rozpraszającej światło, modyfikację formulacji elektrolitu żelowego oraz wytworzenie tandemowych ogniw barwnikowych. W części sekcji poświęconej zakresowi pracy wymieniono zarówno zakres ww. modyfikacji konstrukcji ogniw barwnikowych, a także najważniejsze stosowane metody pomiarowe.

Część literaturowa jest uporządkowana i właściwie wprowadza do tematyki rozprawy. Przedstawiony ogólny rys historyczny badań w zakresie ogniw fotowoltaicznych i podział tych ogniw, a także dyskusja ich parametrów pracy tworzą odpowiednią podstawę prezentowanego wyводу. Kolejne sekcje części literaturowej omawiają ogólną budowę oraz zasadę działania ogniw barwnikowych. Dyskusja obejmuje wpływ półprzewodzących tlenków metali, w tym szczególnie mezoporowatego tlenku tytanu(IV), warstw blokujących, warstw rozpraszających światło, barwników, w tym szczególnie pochodnych fenotiazyny, elektrolitów oraz przeciwelektrod. Dyskusja ta jest szczegółowa, ujmująca najważniejsze prawidłowości oraz trafnie przedstawiająca bieżący stan wiedzy. Pomimo stosunkowo starannego przygotowania tej części, Doktorant nie ustrzegł się nielicznych nieścisłości i drobnych omyłek. Nie umniejszają one w żaden sposób wartości rozprawy, a przedstawione poniżej uwagi do tej części pracy mają na celu pomóc Doktorantowi w dalszym rozwoju Jego umiejętności:

- Dyskusja zasady działania i elementów budowy ogniw barwnikowych poparta jest aż 294 odnośnikami literaturowymi, co świadczy o dobrym rozeznaniu Doktoranta w literaturze przedmiotu, lecz cytowanie tak dużej liczby prac wymusiło pobeżne omówienie lub tylko przywołanie wielu z nich w treści rozprawy. Ambicja własnoręcznego przedstawienia pewnych kwestii jest jak najbardziej zrozumiała, lecz wiąże się z dodatkową pracą, podczas gdy kwestie te omawiane są już w literaturze. W kilku przypadkach całe grupy cytowań mogłyby zostać zastąpione pojedynczym odnośnikiem do jednej z licznych publikacji przeglądowych poświęconych ogniowom barwnikowym.

- 
- Sekcja 2.3 zawiera tylko jedną podsekcję, która podzielona jest na siedem sekcji czwartego rzędu. Omówienie zasady działania ogniw barwnikowych można było włączyć w główną część sekcji 2.3 by zmniejszyć zagęszczenie podziału treści rozprawy.
  - Strona 16: Natężenie padającego światła, w odniesieniu do równania 2 oznaczone jest jako  $P_{IN}$ , lecz w równaniu 3 oznaczane jest już jako  $I_{IN}$ .
  - Strona 17: Fragment "Since then, DSSCs have always been proved as an economically and technically credible prospective substitute to silicon based- photovoltaic cells. As compared to the other photovoltaic technologies of 3rd generation, dye-sensitized solar cells are attractive due to their cheap manufacturing materials, simple fabrication and working procedure, and low printing cost [42]." nie wskazuje konkretnych dowodów na nieustającą konkurencyjność ogniw barwnikowych z ogniwami krzemowymi. W cytowanej pozycji lit. 42 wprawdzie pojawia się wzmianka, iż ogniwa barwnikowe są rozpatrywane jako potencjalna alternatywa dla ogniw krzemowych, lecz brak tu potwierdzenia powyższej tezy. Tezę tą poprzeć można byłoby np. poprzez przedstawienie kosztów jednostkowych wytworzenia ogniw w tych dwóch technologiach.
  - Na Rysunku 3, prawy panel sugeruje, iż wzbudzony elektron z cząsteczki barwnika przechodzi do pasma walencyjnego tlenku tytanu(IV), a nie do jego pasma przewodzenia jak poprawnie wskazano we fragmencie rozprawy stanowiącym omówienie zasady działania ogniw barwnikowych.
  - Jako pierwszy z czynników branych pod uwagę przy wyborze półprzewodzącego tlenku metalu do zastosowań w ogniwach barwnikowych wskazano "a metal oxide should have a high surface area to provide sufficient space to anchor the maximum dye molecules in the given space" (Strona 19). Stopień rozwinięcia powierzchni jest cechą fizyczną, wynikającą z metody nanoszenia tlenku metalu. Tymczasem, na tej samej stronie wskazano "However, ZnO could anchor fewer dye molecules only which led to the severe reduction in the light harvesting phenomena, thus yielding the poor photovoltaic parameters", co sugeruje, że niezdolność związania pożądanej ilości cząsteczek barwnika powiązana była konkretnie z tlenkiem cynku.
  - Na stronach 19-20 wskazano, iż "After this, many studies have been published which justify titanium dioxide as the most efficient candidate for obtaining high performance dye-sensitized solar cells due to their high catalytic activity and porosity [58-60].", lecz w omówieniu zasady działania ogniw barwnikowych nie poruszono kwestii katalizy. Jakie jest znaczenie właściwości katalitycznych tlenku tytanu(IV) w kontekście jego wykorzystania w ogniwach barwnikowych?

- 
- Strona 23 wskazuje, iż obecność warstwy blokującej zwiększa adhezję tlenku tytanu(IV) do transparentnego tlenku przewodzącego ("An added advantage of this layer is that it improves the adhesion of TiO<sub>2</sub> layer on the surface of TCO, thus improving the dye loading capacity [100]."), co przekłada się na zwiększenie zdolności jej załadowania barwnikiem. Proszę o wyjaśnienie tego stwierdzenia i odniesienie się do zawartego w lit. 100 fragmentu przeczącego temu stwierdzeniu („The dye loading for photoanodes was estimated to be in the range 2.9–3.1×10<sup>-5</sup> mol/cm<sup>2</sup>, suggesting that choice of compact layer did not affect the dye loading”).

Sekcja rozprawy zatytułowana „Results and Discussions” poświęcona jest przedstawieniu i dyskusji wyników przeprowadzonych przez Doktoranta badań. Rozpoczyna się ona od skrótowego opisu sekwencji podejmowanych czynności badawczych, pozwalających na wieloaspektowe zgłębienie czynników wpływających na osiągi ogniów barwnikowych wykorzystujących pochodne fenotiazyny. Należy tutaj pochwalić dobór poszczególnych eksperymentów składających się na logiczne, spójne i szeroko zakrojone opracowanie podjętego zagadnienia badawczego. Warto również podkreślić, iż część wyników zawartych w rozprawie została opublikowana w czasopiśmie z listy Journal Citation Reports, a w pracach tych Doktorant występuje jako pierwszy autor, ukazując Jego istotną rolę w ich przygotowaniu.

Omówienie wyników badań Doktorant rozpoczyna od przedstawienia informacji dotyczących syntezy chemicznej aż 10 różnych pochodnych fenotiazyny, podzielonych na trzy serie, różniące się zastosowaną grupą wiążącą cząsteczkę barwnika z mezoporowatym tlenkiem tytanu(IV). W obrębie każdej z tych serii badane związki różnią się długością podstawnika alkilowego przy atomie azotu układu fenotiazyny, a dla jednej z serii otrzymano dodatkową pochodną, zawierającą pomocnicze ugrupowanie elektronodonorowe. Struktury chemiczne otrzymanych związków badano za pomocą spektroskopii NMR oraz spektroskopii w podczerwieni, przedstawiając w tej sekcji widma wybranych substancji.

W dalszej części ww. sekcji przedstawiono sposób przygotowania formulacji elektrolitu polimerowego i wyniki badań termodynamicznych dla otrzymanych pochodnych fenotiazyny. Przeprowadzono również badania zdolności otrzymanych substancji do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu bliskiego nadfioletu i światła widzialnego, a także elektrochemicznego wyznaczenia energii orbitali granicznych dla tych związków. Godnym podkreślenia jest fakt, iż w dyskusji procesu sorpcji każdego z otrzymanych barwników fenotiazynowych na warstwie tlenku tytanu(IV), Doktorant zestawia ze sobą wyniki prognoz kwantowo mechanicznych i wyniki badań ilości barwnika zaadsorbowanego na wytworzonej przez siebie warstwie tlenku tytanu(IV).

---

Kolejna grupa diskutowanych w pracy eksperymentów poświęcona jest wytworzeniu prototypowych ogniw barwnikowych, analizie jakościowej fotoanod oraz pomiarom parametrów pracy wytworzonych ogniw. Omawiany jest tutaj wpływ zmieniających elementów struktury chemicznej cząsteczek barwników na poszczególne parametry wytworzonych ogniw, a także diskutowane są zaobserwowane przez Doktoranta zależności struktura chemiczna - właściwości.

Ostatnia część sekcji przedstawia wpływ wprowadzanych modyfikacji konstrukcji wytwarzanych ogniw na ich parametry pracy. Pomimo, iż modyfikacje te nie wybiegają zasadniczo poza podejścia opisywane w literaturze, wartościowym i nowatorskim jest rozpoznanie ich wpływu na pracę tak klasycznych ogniw barwnikowych jak i ogniw o architekturze tandemowej.

Podsumowując, sekcja poświęcona przedstawieniu i dyskusji wyników przygotowana została rzetelnie, a same opisywane badania wykonane zostały rzetelnie. Sekcja ta zawiera elementy nowości i stanowi wartościowy wkład w istniejący stan wiedzy, zarówno pod kątem opracowania ogniw barwnikowych wykorzystujących nowe pochodne fenotiazyny, jak i pod kątem porównania użyteczności szeregu modyfikacji budowy ogniw dla ogniw barwnikowych o różnych architekturach. Pomimo iż pozytywnie oceniam poziom merytoryczny tej sekcji, niektóre jej fragmenty wymagają uściślenia, zgodnie z poniższymi uwagami:

- Strona 61: W fragmencie „The reaction was carried out using phase transfer catalyst, such as a quaternary ammonium iodide salt i.e. tetrabutylammonium iodide”, dla reakcji N-alkilowania fenotiazyny wskazano na zastosowanie katalizatora przeniesienia fazowego, lecz z opisu przeprowadzonej reakcji (Strona 116) wynikałoby, iż reakcja przebiegała w jednej fazie.
- Dyskusja widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR przedstawionych w tej sekcji jest zasadniczo poprawna i nie budzi wątpliwości odnośnie wprowadzenia poszczególnych podstawników do macierzystej fenotiazyny. Nie znalazłem jednakże dowodów wykluczających powstanie izomerów otrzymywanych związków, innych niż postulowane w treści rozprawy. Reakcja Vilsmeier-Haack’ego jest przedstawiana w literaturze jako regioselektywna, lecz nie regiospecyficzna w odniesieniu do fenotiazyn.
- W dyskusji widm  $^{13}\text{C}$  NMR pojawiają się sformułowania „Each carbon of N-alkyl chain gave rise to a singlet peak in the aliphatic region as obvious from Figure 18” (Strona 63), „The structure of PEC, PBC and POC was further substantiated by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Each of the environmentally distinct carbon atoms gave rise to a singlet peak” (Strona 66) i im podobne. Sekcja poświęcona metodom badawczym, w wyjątkowo skrótowym opisie rejestracji widm NMR, nie zawiera żadnych wzmianek

---

o zastosowaniu innego sposobu rejestracji widm  $^{13}\text{C}$  NMR niż z zastosowaniem szerokopasmowego odsprzęgania. W jakim celu odnotowywana jest ta cecha (występowanie singletów) widma?

- Widmo  $^1\text{H}$  NMR pochodnej PEC przedstawione na rysunku 20 ograniczone zostało do ok. 9,25 ppm, podczas gdy inne widma rejestrowane były w szerszym zakresie (np. do ok. 10 ppm, dla Rys. 17). Proton grupy karboksylowej nie jest przypisany do żadnego z sygnałów na rysunku 20 i kwestia ta nie pojawia się w dyskusji. Czy sygnał ten nie powinien być obecny na widmie jeśli otrzymano kwas karboksylowy? Uwaga ta odnosi się również do pozostałych związków z wiążącą grupą kwasu cyjanoakrylowego (PEDCA, PBC, POC).
- Na widmie IR PEC nie występuje żaden sygnał przy ok.  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Obecność izolowanego sygnału przy tej liczbie falowej byłaby oczekiwana od związku zawierającego wiązanie O-H (grupa karboksylowa PEC). Przypisanie sygnału drgań rozciągających C-H w układach alifatycznych występującego przy  $2942\text{ cm}^{-1}$  („A broad characteristics band for OH stretching from COOH group appeared around  $2942\text{ cm}^{-1}$ ”) drganiu O-H jest nieprawidłowe. Brak jest również sygnałów w zakresie  $3000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (drgania rozciągające C-H w układach aromatycznych), które byłyby spodziewane z uwagi na znaczną ilość atomów wodoru przyłączonych do pierścieni aromatycznych fenotiazyny.
- Dla widma  $^{13}\text{C}$  NMR związków 3c (Rysunek 25) oraz PEDCA (Rysunek 28), aromatyczny atom węgla, do którego podstawiona jest grupa metoksylova donora pomocniczego nie został przypisany i nie jest on dyskutowany w treści rozprawy. Brak tego przypisania skutkuje błędnym przypisaniem sygnału przy ok. 160 ppm do atomu węgla pochodzącego od grupy karboksylowej w związku PEDCA na Rys. 28. Sygnał ten obecny jest również na widmie związku 3c (Rys. 25), a zatem nie może być potwierdzeniem wprowadzenia grupy karboksylowej. Porównanie widm ww. cząsteczek z widmami  $^{13}\text{C}$  NMR metoksybenzenu dostępnymi w literaturze (np. DOI: 10.1002/poc.3052), sugeruje, że sygnał przy 160 ppm odpowiada aromatycznemu atomowi węgla do którego podstawiona jest grupa metoksylova w cząsteczkach 3c i PEDCA. Bardzo proszę o komentarz.
- Dla widma  $^1\text{H}$  NMR PEDCA (Rys. 27) atom wodoru przy wiązaniu podwójnym ugrupowania cyjanoakrylowego przypisany został sygnałowi przy ok. 7,86 ppm. Czy sygnał ten nie powinien występować przy wyższym przesunięciu chemicznym, np. ok. 8,6 ppm?
- Czy podsekcja 3.1.2 „Synthesis of polymer gel electrolyte” nie powinna być zatytułowana „Preparation of polymer gel electrolyte”? Procedura opisana w tej podsekcji wydaje się nie powodować zmian struktury chemicznej używanych substancji. Ponadto, sekcja ta nie prezentuje żadnych wyników badań, stanowiąc skądinąd rzeczowy opis procedury przygotowania próbki elektrolitu żelowego.

- 
- Strona 80: Fragment „After evaluating the performance of DSSCs employing these polymer gel electrolytes, PGE containing 1:3 was chosen for further modification because this electrolyte produced maximum power conversion efficiency as shown in Section 2.5.2.3” omyłkowo odnosi się do nieistniejącej w rozprawie podsekcji. Podejrzewam, że powinna być przywołana podsekcja 3.5.4.3.
  - W podsekcji 3.2 przedstawiono m.in. wyniki badań temperatury zeszklenia dla otrzymanych pochodnych fenotiazyny, lecz nie są one dyskutowane w treści rozprawy. Proszę o krótki komentarz odnośnie znaczenia tej właściwości w kontekście zastosowania ww. związków w ogniwach barwnikowych.
  - Rysunek 36: Dlaczego w panelu (a) absorbancja roztworów pochodnych fenotiazyny została znormalizowana? Uniemożliwia to bezpośrednią ocenę ich użyteczności jako barwników. Brak jest również informacji o sposobie normalizacji widma i oznaczenia jednostki umownej na osi rzędnych. W panelu (b) z kolei absorbancja przedstawiona jest bez normalizacji, pomimo iż tutaj mogłaby ona być zasadna by np. ukazać wpływ adsorpcji na właściwości optyczne badanych barwników w sposób niezależny od ilości barwnika zaadsorbowanego na warstwie tlenku tytanu(IV). Niewłaściwym jest również przedstawienie absorbancji w zestawieniu z jednostkami umownymi – absorbancja jest wielkością bezwymiarową. Niniejsza uwaga odnosi się również do Rys. 42, gdzie normalizacja uniemożliwia ocenę efektu zmieszania barwników PEC i N719.
  - Strona 84:
    - Fragment „It can be seen from the spectra in Figure 36a that the absorption range of the PTZ-based dyes were in the range of 190-550 nm. All the dyes showed two absorption maxima” przeczy zawartości Rys. 36a oraz treści Tab. 10, gdyż każdy ze składników wykazuje przynajmniej trzy maksima absorpcji.
    - Fragment „No significant effect of changing N-alkyl chain length was observed on the UV-Vis absorption spectrum of the dyes” przeczy zawartości Tab. 10, gdyż zmiana długości łańcucha alkilowego przy atomie azotu istotnie zmienia molowy współczynnik ekstynkcji dla każdej z trzech serii związków (np.  $\epsilon_{392}=5790$  dla PETE wobec  $\epsilon_{398}=9270$  dla PBTE), dla każdego z odnotowanych maksimów absorpcji.
    - W jaki sposób wyznaczone zostały molowe współczynniki ekstynkcji? Przy jakich stężeniach barwników występowały odchylenia od prawa Lamberta-Beera? Wpływ długości podstawnika alkilowego na kształt widm absorpcji UV-Vis jest zaskakująco duży, nawet w obrębie jednej serii pochodnych. Różnice w widmach absorpcji dla pochodnych o różnej długości podstawnika alkilowego

mogą wynikać nie tyle ze zmian struktury elektronowej samej cząsteczki co z występowania zjawisk samoorganizacji w badanych roztworach.

- Rysunek 38: Dla pochodnych PEC oraz PEDCA występuje znaczna różnica w energii adsorpcji (odpowiednio -30,10 kcal/mol i -180,87 kcal/mol) na powierzchni tlenku tytanu(IV), pomimo prognozy występowania tego samego schematu interakcji cząsteczki barwnika z  $\text{TiO}_2$ . Jakiej jest źródło tej różnicy?
- Rysunek 39:
  - Intencja odczytania stężenia barwnika na podstawie zarejestrowanej absorbancji układu jest jak najbardziej zrozumiała, lecz przedstawienie danych pomiarowych jako zależności stężenia (oś rzędnych) od absorbancji (oś odciętych) jest błędne.
  - Wykres zawiera punkty pomiarowe dla stężeń w zakresie  $1-5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, lecz w treści rozprawy (Strona 87) wskazano, iż roztwory barwników przygotowano dla stężeń w zakresie „ $1 \times 10^{-6}$  and  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>-3</sup>”. Jednocześnie prezentowane na ww. Rysunku dane cechują się nieznacznie nieliniowością, co może zaburzać wyniki oznaczenia ilości zaadsorbowanego na  $\text{TiO}_2$  barwnika.
- Dyskusja parametrów pracy wytworzonych prototypowych ogniw barwnikowych:
  - Fragment (Strony 91-92) „When the effect of alkyl chain length is considered for the dyes with cyanoacrylic acid anchoring unit, the photovoltaic parameters decreased with increasing the N-alkyl chain length and the efficiency of DSSCs was in the order PEC > PBC > POC. This is also evidenced from the J-V curves of these dyes. This can be attributed to the decrease in the amount of dye adsorbed on  $\text{TiO}_2$  with increasing N-alkyl chain length in these dyes (cf. Table 12)” wskazuje, iż sprawność ogniw spada wraz z ilością zaadsorbowanego barwnika, co jest poprawne. Brak jednakże wyjaśnienia dlaczego ilość zaadsorbowanego barwnika maleje ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Jest to istotne zwłaszcza z uwagi, że dla serii związków zaopatrzonych w grupę wiążącą pochodzącą od akrylanu etylu (PETE, PBTE, POTE) wzrost długości łańcucha alkilowego prowadzi do zwiększenia ilości zaadsorbowanego barwnika (zgodnie z Tab. 12).
  - Fragment „The introduction of an auxiliary donor connected to phenothiazine moiety through acetylene  $\pi$ -spacer resulted in an increase of  $\pi$ -conjugation” postuluje zwiększenie sprzężenia w cząsteczce PEDCA względem PEC. Brak jest jednakże odniesienia do wyników potwierdzających tę zmianę. Typowym objawem wzrostu efektywnej długości układu skoniugowanego jest wystąpienie przesunięcia batochromowego i wzrost molowego współczynnika ekstynkcji. Proszę o wskazanie dowodów eksperymentalnych na poparcie przytoczonego wyżej fragmentu.

- 
- Fragment „The longer N-alkyl chain also blocks the passage of electrolyte from reaching the surface of TiO<sub>2</sub>, thus reducing the unwanted charge recombination phenomenon between injected electrons and oxidized electrolyte species [354]” w odniesieniu do związków z serii PXTE i PXTA (X = E, B, O) nie jest spójne z wynikami dla serii PEC, PBC, POC. Czy w ich przypadku zjawisko rekombinacji ładunków było nieistotne? Jakie wyniki eksperymentalne uprawniają powyższe stwierdzenie?
  - Fragment „However, despite decreasing the amount of adsorbed dye with increasing N-alkyl chain length, the PV parameters were still higher for the dyes having longer alkyl chains. This again can be explained based on better adsorption of these dyes on titanium dioxide, as evidenced from adsorption energy and free energy of adsorption, which increased linearly by increasing alkyl chain length (cf. Figure 38)” przypisuje wzrost wydajności ogniwa większej energii adsorpcji barwnika na TiO<sub>2</sub>. Przyjmując to wyjaśnienie, zmiana energii adsorpcji o 16,33 kcal/mol przy przejściu od PETA do POTA przekładałaby się na wzrost sprawności ogniwa z 1,18 do 2,50 % (Tab. 12). Tymczasem energie adsorpcji PEC i PEDCA różnią się o ponad 150 kcal/mol, a sprawność ogniwa rośnie z 3,01 do 4,10 %, a zatem mniej niż różnica sprawności ogniw zawierających PETA i POTA. Proszę o wyjaśnienie.
  - Tabele 12 i 13: Wyniki wyznaczenia ilości zaadsorbowanego barwnika pozbawione są informacji o niepewności pomiarowej. Czy oznaczane były one dla każdego układu tylko jednokrotnie? W dyskusji zawartości tych tabel oraz w sekcji poświęconej procedurom badawczym nie znalazłem informacji ani o wynikach badań prób ślepych, ani o trwałości barwników w roztworze zawierającym NaOH, co dla metaloorganicznego barwnika N719 jest szczególnie istotne. Brak jest również informacji o procedurze przeliczania absorbancji roztworów roboczych na ilość barwnika zaadsorbowanego na jednostkę powierzchni w mol/cm<sup>2</sup> (czy ta powierzchnia to powierzchnia robocza ogniwa, powierzchnia właściwa warstwy mezoporowatego tlenku tytanu(IV), czy jeszcze inny parametr?). Przyjmując podaną w pracy (Strona 88) wartość 0,56 cm<sup>2</sup>, ilości zaadsorbowanego barwnika mieszczą się w zakresie od 5,7·10<sup>-8</sup> mol do 1,5·10<sup>-7</sup> mol. Wartości stężeń molowych barwników podane w sekcji poświęconej procedurom badawczym sugerują, że stosowano znaczne objętości roztworów wzorcowych. Proszę o komentarz.

---

Kolejna sekcja rozprawy poświęcona jest stosowanym procedurom badawczym. Część ta jednakże nie przystaje poziomem merytorycznym do treści pozostałych sekcji składających się na rozprawę. Procedury zawarte w tej części opisane są pobieżnie, a w nielicznych przypadkach nie zostały uwzględnione w treści sekcji. Poniżej przedstawiam wybrane uwagi do tej sekcji:

- Opis rejestracji widm NMR ograniczony został do nazwy wykorzystywanego aparatu, jego częstotliwości roboczych i zastosowanego rozpuszczalnika deuterowanego. Brak jest informacji o obranym wzorcu spinowym, ilości akwizycji widm i innych istotnych parametrach. Wobec faktu, że spektrometr wskazany w rozprawie ma możliwość pracy w trybie DEPT, informacja o szczegółach procedury pomiarowej jest szczególnie istotna, a same widma  $^{13}\text{C}$  DEPT NMR pozwoliłyby na jednoznaczne przypisanie sygnałów, obserwowanych dla otrzymanych przez Doktoranta pochodnych fenotiazyny, do poszczególnych elementów struktury chemicznej badanych cząsteczek.
- Brak jest informacji o trybie rejestracji widm w podczerwieni. Czy wykorzystywano technikę osłabionego całkowitego odbicia (ATR), czy widma rejestrowano dla pastylek z bromkiem potasu, czy uzyskane zostały one w inny sposób?
- Strona 111: Fragment „As the internal standard the ferrocene couple (Fc/Fc+) was used (ionization potential (IP) = -5.1 eV)” wskazuje, iż przyjęto potencjał jonizacji wzorca ferrocenowego jako -5,1 eV, jednakże nie wyjaśniono dlaczego przyjęto taką wartość ani nie przedstawiono odpowiedniego odnośnika literaturowego. Czy w doborze tej wartości uwzględniono odpowiednią wartość energii solwatacji (por. 10.1021/om500604z)?
- Strona 112: Czy podane uziarnienie  $\text{TiO}_2$  („After drying the substrates in air, titanium dioxide layer using paste containing  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (average size 20nm) (18NR-T, Greatcell Solar Materials) was screen-printed on them”) zostało zweryfikowane eksperymentalnie? Jaka była szerokość rozkładu wielkości cząstek tego odczynnika?
- Procedury opisane w sekcjach 4.3 i 4.4 są de facto identyczne, pomimo iż w założeniu powinny prowadzić do otrzymania warstw  $\text{TiO}_2$  o różnej morfologii.
- W sekcji 4.3 wskazano, iż „For the preparation of blocking layers, commercially available concentrated aqueous solution of titanium (IV) tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) was used. First, a dilute aqueous solution of 2 M was obtained from this concentrated solution. Then, the cleaned FTO substrates as described in section 4.2., were placed in a 0.05 M aqueous solution of  $\text{TiCl}_4$ , which was obtained by mixing 1.25 mL of 2 M solution of  $\text{TiCl}_4$  in 48.75 mL of deionized water”. Proszę o wskazanie źródła komercyjnie dostępnego

---

wodnego roztworu  $TiCl_4$ , a także informację o tym w jaki sposób Doktorant zapobiegł gwałtownej i stanowiącej niemałe zagrożenie reakcji hydrolizy chlorku tytanu(IV) w kontakcie z wodą.

- Zgodnie z treścią części literaturowej, warstwy rozpraszające światło nanoszone są na fotoanody, na których zaadsorbowany został barwnik. W myśl procedury opisanej w sekcji 4.4, fotoanody z barwnikiem były wygrzewane w temperaturze  $500^\circ C$  przez 30 minut. Czy nie doprowadziłoby to do zniszczenia otrzymanych barwników fenotiazynowych?
- W wykazie skrótów pojawiają się oznaczenia TBAB i TBAI, wyjaśniane odpowiednio jako „tertiary butyl ammonium bromide” oraz „tertiary butyl ammonium iodide”. Nazwy te pojawiają się ponownie w części literaturowej (Strona 31: „For these reactions, quaternary ammonium salts such as tertiary butyl ammonium bromide (TBAB) or tertiary butyl ammonium iodide (TBAI) are mostly used as phase transfer catalysts (PTCs) due to their low cost and easy availability [193,194]”). W cytowanych lit. 193 i 194, jednakże skrót TBAX, gdzie X = F, B, I, oznaczają odpowiednio sole fluorkowe, bromkowe i jodkowe kationu tetrabutylamoniowego. W części eksperymentalnej skrót TBAI odnosi się już do bromku tetrabutylamoniowego (np. Strona 116: „(...) sodium hydroxide and a catalytic amount of tetrabutylammonium iodide was dissolved”). Czy ww. fragmenty odnoszą się do bromku tert-butylamoniowego, bromku tetrabutylamoniowego, czy obydwu tych substancji?

Ostatnią sekcję rozprawy stanowi podsumowanie i wnioski. Doktorant syntetycznie przedstawia kluczowe aspekty omawianych wyników oraz wyprowadza płynące z nich wnioski. Sekcja ta zredagowana jest poprawnie, choć zabrakło odniesienia się do hipotez stawianych przed rozpoczęciem badań. W obliczu pomyslnego zastosowania pochodnych fenotiazyny w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych rozumiem jednakże, że hipotezy te okazały się być poprawne.

Podsumowując, **pozytywnie oceniam przedłożoną rozprawę doktorską**. Prezentuje ona ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie nauki chemiczne, a także specjalistyczną wiedzę w zakresie barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. Zawiera elementy nowości i stanowi faktyczny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne. Przedłożona **rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim** w myśl warunków określonych w art. 187 Ustawy z dnia 18 lipca 2018 r. prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

W konsekwencji powyższego wnoszę do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenia pana pan Muhammad Faisal Amin, M.Sc. do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.