



UNIwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Dr hab. inż. Jacek Nycz

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pana mgr Muhammada Faisala Amina
zatytułowanej**

„Optimization of dye-sensitized solar cells based on phenothiazine derivatives”
(Optymalizacja barwnikowych ogniw słonecznych opartych na pochodnych fenotiazyny)

Rozprawa doktorska Pana mgr Muhammada Faisala Amina została zrealizowana w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak. Promotorem pomocniczym rozprawy doktorskiej był Pan dr inż. Paweł Gnida.

Barwnikowe ogniwa słoneczne (DSSC) stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych ogniw ze względu na niski koszt produkcji oraz elastyczność konstrukcji. W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się organiczne barwniki, zwłaszcza pochodne fenotiazyny, ze względu na ich korzystne właściwości optyczne i elektrochemiczne. Optymalizacja struktury tych związków może znacząco poprawić efektywność konwersji energii w ogniwach typu DSSC, czyniąc je bardziej wydajnymi i trwalszymi w zastosowaniach praktycznych. Barwnikowe ogniwa słoneczne (DSSC) to nowoczesna technologia konwersji energii słonecznej na elektryczną, inspirowana naturalnym procesem fotosyntezy. Charakteryzują się prostą budową, względnie niskim kosztem produkcji i możliwością działania przy rozproszonym oświetleniu. Istotną zaletą ogniw typu DSSC jest wykorzystanie związków organicznych, jako barwników, które można stosunkowo łatwo modyfikować chemicznie, aby poprawić ich wydajność i stabilność. Dzięki temu technologia ta ma duży potencjał w rozwoju zrównoważonych źródeł energii.

Celem postawionym Panu mgr Muhammadowi Faisalowi Aminowi a przedstawionym w niniejszej dysertacji było określenie wpływu przeprowadzonych modyfikacji dotyczących zarówno materiałów, jak i architektury urządzeń na właściwości fotowoltaiczne (PV) wytworzonych barwnikowych ogniw słonecznych (DSSC).

Doktorant w ramach realizacji swojej pracy doktorskiej otrzymał trzy grupy barwników zawierających kolejno kwas cyjanoakrylowy, akrylan etylowy z podstawnikiem tetrazolowym oraz kwas *1H*-tetraazolo-5-akrylowy, posiadające łańcuch etylowy, butylowy i oktylowy w pozycji N10 fenotiazyny. W celu zbadania wpływu dodatkowego donora, zsyntezowano także barwnik posiadający ugrupowanie 4-metoksyfenyloetynowe w pozycji C7 oraz zakotwiczącą grupę kwasu cyjanoakrylowego w pozycji C3 rdzenia fenotiazynowego. Przed przetestowaniem tych związków w barwnikowych ogniwach typu DSSC, określono ich właściwości termiczne, optoelektroniczne i elektrochemiczne.

Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej wykazało, że barwnik PEDCA miał najwyższą temperaturę topnienia i temperaturę zeszklenia – odpowiednio 246 °C i 159 °C. Zarówno temperatura topnienia, jak i zeszklenia dla barwników zawierających kwas cyjanoakrylowy i akrylan etylowy z podstawnikiem tetrazolowym spadała wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w pozycji N10. Ogólnie, właściwości termiczne barwników były odpowiednie do zastosowania ich w ogniwach DSSC, które mogą pracować w szerokim zakresie temperatur. W formie roztworu wszystkie barwniki PTZ wykazywały absorpcję w zakresie 207–438 nm. Po zakotwiczeniu na powierzchni TiO_2 zakres absorpcji barwników PTZ wynosił 350–675 nm, natomiast dla barwnika N719 zakres ten rozszerzał się do 750 nm.

Badania elektrochemiczne wykazały, że wszystkie barwniki PTZ miały poziomy LUMO w zakresie od $-2,81$ eV do $-3,31$ eV, co jest bardziej dodatnie w porównaniu do krawędzi pasma przewodnictwa TiO_2 ($-4,00$ eV). Natomiast poziomy HOMO ($-5,20$ do $-5,35$ eV) były zbliżone, ale nieco niższe od potencjału redoks układu I^-/I_3^- ($-4,80$ eV) obecnego w elektrolicie. Przerwa energetyczna (band gap) barwników PTZ mieściła się w zakresie $1,99$ – $2,54$ eV, podczas gdy dla barwnika N719 wynosiła $2,35$ eV. Najniższą wartość ($1,99$ eV) odnotowano dla barwnika PETE, zawierającego łańcuch etylowy i etylo-2-*(1H*-tetraazol-5-yl)akrylan, jako grupę zakotwiczącą, natomiast najwyższą ($2,54$ eV) dla barwnika PEDCA.

Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim i liczy 170 stron. Składa się z dziesięciu wyraźnie wyodrębnionych rozdziałów. Wśród nich znajdują się: Wykaz stosowanych skrótów i symboli, Abstrakt i Streszczenie, Cel i zakres pracy, Wstęp literaturowy, a następnie rozdziały poświęcone badaniom własnym, części eksperymentalnej, podsumowaniu i wnioskom, bibliografii oraz osiągnięciom naukowym. Układ pracy odpowiada standardowej strukturze rozpraw z zakresu chemii eksperymentalnej. Cytowana bibliografia (368 pozycji) obejmuje szeroki zakres czasowy – od klasycznych publikacji z XIX wieku (1839 r.), kiedy to po raz pierwszy zaobserwowano zjawisko fotowoltaiczne,

aż po najnowsze doniesienia naukowe z ostatnich lat. Tak szerokie ujęcie tematu świadczy nie tylko o aktualności zagadnień poruszanych w niniejszej pracy, ale również o jej rzetelności metodologicznej i staranności w analizie literatury przedmiotu. Uwzględnienie zarówno historycznych, jak i współczesnych źródeł pozwoliło na pełne osadzenie badań w kontekście rozwoju technologii ogniw DSSC oraz na trafne zidentyfikowanie luk i kierunków dalszych badań.

W części literaturowej pracy doktorant bardzo interesująco scharakteryzował ogniwa słoneczne i ich krótką historię, nie zapominając o polskim wkładzie w rozwój tej dziedziny nauki w osobie profesora Jana Czochralskiego, twórcy metody otrzymywania monokryształów krzemu – kluczowego materiału w fotowoltaice. Przedstawiono rozwój technologii ogniw od momentu odkrycia zjawiska fotowoltaicznego przez Alexandre'a Edmonda Becquerela w 1839 roku, przez kolejne generacje konstrukcji, aż po nowoczesne rozwiązania bazujące na materiałach organicznych i nanostrukturalnych. Szczególną uwagę poświęcono ogniwom barwnikowym (DSSC), które należą do trzeciej generacji i zostały po raz pierwszy skutecznie zaprezentowane przez Michaela Grätzela w 1991 roku. Ogniwa te, choć mniej wydajne od klasycznych krzemowych, wyróżniają się prostotą budowy, niskimi kosztami produkcji oraz możliwością pracy przy słabym oświetleniu, co czyni je atrakcyjnym rozwiązaniem dla zastosowań niestandardowych i mobilnych. Opisano ich podstawową budowę: przezroczyste podłoże TCO (najczęściej FTO), warstwę półprzewodnikowego TiO_2 , barwnik odpowiedzialny za absorpcję światła, ciekły lub żelowy elektrolit oraz przeciw-elektrodę, zwykle wykonaną z platyny.

W pracy omówiono także szczegółowo mechanizm działania DSSC, podkreślając rolę barwnika, jako fotosensybilizatora, który po wzbudzeniu światłem przekazuje elektron do pasma przewodnictwa tlenku metalu. Elektrony przemieszczają się następnie przez obwód zewnętrzny do przeciw-elektrody, redukując jony w elektrolicie, który z kolei regeneruje barwnik. Szczególną uwagę poświęcono zagadnieniom rekombinacji ładunków, które ograniczają sprawność DSSC – zwłaszcza w porowatej strukturze TiO_2 , gdzie elektrolit może dotrzeć do granicy z FTO, sprzyjając stratom. Aby temu przeciwdziałać, stosuje się zwartą warstwę blokującą TiO_2 , która poprawia adhezję, zmniejsza straty rekombinacyjne oraz zwiększa wydajność ogniw. Drugim istotnym elementem optymalizacji konstrukcji jest warstwa rozpraszająca światło, zwiększająca jego absorpcję przez barwnik dzięki odbiciu promieniowania z powrotem do wnętrza ogniwa.

Ważnym aspektem omówionym w pracy są także elektrolity – nieodzowny składnik DSSC odpowiedzialny za zamykanie obwodu i regenerację barwnika. Przedstawiono trzy

główne typy: ciekłe (najpopularniejsze, lecz nietrwałe), stałe (o ograniczonej przewodności) oraz quasi-stałe, czyli żelowe (PGEs), będące kompromisem pomiędzy efektywnością a stabilnością. Szczególną uwagę zwrócono na poliakrylonitryl (PAN), jako matrycę dla PGEs – materiał o wysokiej stabilności termicznej i dobrych właściwościach mechanicznych. Badania wskazują, że PAN-żele mogą osiągać sprawności porównywalne z elektrolitami ciekłymi, szczególnie przy zastosowaniu barwników światłoczułych takich jak azobenzeny, które pod wpływem światła działają jak mikrogrzejniki, zwiększając przewodnictwo elektrolitu. Przegląd literatury pokazuje, że odpowiednia modyfikacja składu PGEs, w tym kopolimeryzacja i zastosowanie plastyfikatorów, może znacząco wpłynąć na ich wydajność.

W niniejszej, recenzowanej pracy planowana była synteza i testowanie nowych elektrolitów PAN-PGEs z udziałem klasycznego barwnika N719 oraz związków fenotiazynowych. Uwzględniono również wpływ struktury warstwy TiO_2 , jej grubości, porowatości i metody nanoszenia (np. sitodruk, dip-coating), na sprawność końcową DSSC. Uwzględnienie takich czynników konstrukcyjnych i materiałowych pozwala na optymalizację parametrów fotowoltaicznych, takich jak napięcie obwodu otwartego (VOC), prąd zwarcia (ISC), współczynnik wypełnienia (FF) oraz sprawność konwersji (PCE). Całość przeglądu literaturowego stanowi solidną podstawę dla dalszych badań eksperymentalnych, których celem jest poprawa parametrów DSSC i ich dostosowanie do nowoczesnych potrzeb energetyki rozproszonej i zrównoważonej. W podsumowaniu pragnę zaznaczyć, że realizacja tej pracy wymagała od Doktoranta umiejętności wykorzystania wiedzy interdyscyplinarnej niezbędnej do rozwiązania problemów związanych z ustaleniem i potwierdzeniem struktury otrzymanych związków oraz ich zastosowaniem. Warto podkreślić fakt, że podjęte przez Pana mgr. Muhammada Faisala Amina próby syntezy wielu nowych, nieopisanych dotychczas związków z uwzględnieniem możliwości ich praktycznego wykorzystania stanowią istotny element nowości naukowej i przyczyniają się do rozwoju syntezy chemicznej i chemii materiałów. Ponadto pragnę podkreślić zarówno wartość naukową, jak i aplikacyjną przedłożonej rozprawy, co potwierdza m.in. fakt opublikowania części uzyskanych wyników. Doktorant jest współautorem dziewięciu publikacji naukowych, z których trzy zawierają materiał badawczy będący integralną częścią przedstawionej mi do recenzji dysertacji. Doktorant nie opisuje swoich osiągnięć naukowych z okresu poprzedzającego jego przyjazd do Polski. Jest również współautorem czterech komunikatów konferencyjnych. Warto również zaznaczyć, że Doktorant brał udział jako wykonawca w realizacji grantu badawczego pt. "Assessing the Potential of Novel Non-Edible Seed Oil for Biodiesel Production Using Nanocatalyst" (nr grantu 32/014/SDU/10-22-85), finansowanego w ramach programu

badawczego EurekaPro wspierającego inicjację badań w nowej tematyce niezwiązanej bezpośrednio z tematyką rozprawy (wartość grantu: 12 000 PLN). Dodatkowo, Doktorant odbył miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Hasselt (Belgia) w okresie od 1 do 29 listopada 2024 r., w ramach programu Erasmus+.

Sposób zaplanowania eksperymentów, przejrzystość prezentacji wyników oraz ich wnikliwa analiza świadczą o wysokim poziomie kompetencji naukowo-badawczych Doktoranta, a także o jego rzetelnym przygotowaniu do samodzielnej pracy naukowej. Z pewnością jest to również zasługa zarówno Pani Promotor, jak i Pana Promotora pomocniczego. Pomimo niewątpliwej wartości naukowej przedłożonej pracy, nie mogę zgodzić się z niektórymi zawartymi w niej stwierdzeniami. Do głównych zastrzeżeń należą:

1. Mechanizm przedstawiony na stronie 34 (Rysunek 10. „Mechanism...”).
2. Mechanizm przedstawiony na stronie 33 (Rysunek 9. „Knoevenagel...”).
3. Mechanizm przedstawiony na stronie 32 (Rysunek 8. „Formylation...”).
4. W części eksperymentalnej Autor powinien zachować jednolitą dokładność w opisie zarówno reagentów, jak i produktów. Wszystkie te substancje powinny być w pełni scharakteryzowane, w tym pod względem masy i objętości.
5. W celu jednoznacznej identyfikacji wszystkich nowo zsyntezowanych związków wskazane byłoby zastosowanie wysokorozdzielczej spektrometrii mas.
6. Literatura: Autor powinien stosować skróty nazw czasopism zgodnie z przyjętymi standardami.
7. Błąd literowy na stronie 35: „Cupper cycle”.
8. Przedstawiona grafika, jeśli nie jest oryginalna, lecz skopiowana lub jedynie nieznacznie zmodyfikowana, powinna zawierać odpowiednią informację o źródle i autorach prac oryginalnych.

Wszystkie powyższe uwagi nie umniejszają jednak wartości merytorycznej rozprawy. Recenzent wyraża nadzieję, że część z nich zostanie uwzględniona w przyszłej działalności publikacyjnej Doktoranta.

W podsumowaniu stwierdzam, że na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr Muhammada Faisala Amina, zatytułowanej „Optimization of dye-sensitized solar cells based on phenothiazine derivatives”, uznaję, iż recenzowana praca spełnia wszystkie wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 18 lipca 2018 r. prawo - o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z powyższym wnioskuję z pełnym przekonaniem do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana

mgr Muhammada Faisala Amina do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Katowice, 14 lipca 2025 r.

Jacek Nycz