

prof. dr hab. inż. Maciej Sibiński
Wydział Elektrotechniki Elektroniki Informatyki i Automatyki
Politechnika Łódzka
ul Stefanowskiego 18
90-537 Łódź

Łódź 17.07.2025

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Muhammada Faisala Amina

Optimization of dye-sensitized solar cells based on phenothiazine derivatives

Promotor:

prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Promotor pomocniczy:

dr inż. Paweł Gnida

1. Aktualność i oryginalność tematyki oraz teza i cel rozprawy.

Przedstawiona do oceny dysertacja naukowa dotyczy ważnej dziedziny fotowoltaiki jaką jest rozwój konstrukcji hybrydowych ogniw uczulanych barwnikiem (DSSC). Należy podkreślić iż pomimo wyraźnej dominacji rynku fotowoltaicznego przez konstrukcje krzemowe w wielu ośrodkach badawczych nieustannie prowadzone są prace nad rozwojem konstrukcji cienkowarstwowych, heterozłączowych i organicznych ogniw słonecznych. Stan taki spowodowany jest zarówno osiągnięciem granicy sprawności klasycznych przyrządów krzemowych jak i ograniczeniami związanymi z ich konstrukcją, które uniemożliwiają wybrane zastosowania w fotowoltaice elastycznej, zintegrowanej z budownictwem (BIPV) czy też w aplikacjach mobilnych. Ogniwa DSSC będąc obiecującym wariantem przyrządów cienkowarstwowych ciągle jeszcze nie osiągnęły etapu efektywnej komercjalizacji ze względu na organiczną sprawność fotokonwersji, stabilność działania oraz koszty wykorzystywanych materiałów.

Z powyższych powodów badania nad poprawą parametrów technicznych wyżej wymienionych ogniw oraz próby wykorzystania innowacyjnych materiałów w ich konstrukcji należy uznać za istotny i aktualny problem naukowy. Potwierdzają to również liczne publikacje z omawianej dziedziny, organizacja konferencji i sesji konferencyjnych poświęconych tej tematyce jak również badania komercyjne i wdrożeniowe z tego zakresu.

2. Ocena przyjętego układu oraz poprawności edycyjnej rozprawy doktorskiej.

Przedstawiona praca posiada układ zgodny z podstawowymi wymogami dysertacji naukowej a jej strona edycyjna nie posiada większych błędów i uchybień. Rozbudowana struktura rozdziałów odpowiada szerokiemu zakresowi badawczemu a praca została opatrzona wykazem skrótów i oznaczeń oraz bogatą gamą załączników dokumentujących osiągnięcia Autora. Wykorzystana literatura jest bardzo obszerna i właściwa dla zakresu tematycznego rozprawy. Pomimo to można sformułować kilka uwag krytycznych związanych z wybranymi aspektami formalnymi:

- Podział pracy nie jest optymalny. Wstęp teoretyczny powinien zawierać istotne dane dotyczące ściśle tematu pracy oraz wagi podjętego problemu badawczego. Tytuł tego rozdziału przyjęty przez Autora: Literature part, nie wydaje się właściwy i sugeruje podrzędną rolę wstępu teoretycznego pracy, tymczasem rozdział ten pełni w dysertacji ważną funkcję nie tylko opisując teoretyczne podstawy konstrukcji ogniów DSSC ale również uzasadniając przyjęte przez Autora założenia technologiczne.
- W rozdziale 1 wbrew jego tytułowi nie zdefiniowano w sposób jasny i jednoznaczny celu podjętych badań. Autor ograniczył się jedynie do opisu zakresu prowadzonych przez siebie prac, dotyczących wprowadzonych modyfikacji technologicznych w strukturze ogniwa DSSC. Nie określono również tezy badawczej. Nie jest to bezwzględny wymóg dotyczący prac doktorskich, jednak pomaga uporządkować strukturę rozprawy, wskazać nadrzędny cel badań i ułatwia ewentualną weryfikację jego osiągnięcia. Pomaga również Autorowi w krytycznej analizie uzyskanych wyników. Właściwy cel pracy został nakreślony dopiero w rozdziale 2.3 co również nie do końca jest zgodne z jego tytułem.
- Wątpliwe wydaje się również umieszczenie rozdziału Experimental (domyślnie Methods w strukturze IMRAD) przed rozdziałem Results and Discussion. Struktura taka bywa czasami spotykana w pracach naukowych, jednak w ocenie większości recenzentów nie ułatwia ona przekazywania treści merytorycznej badań.
- W pracy znajdują się drobne błędy językowe i gramatyczne. Nie wszystkie zamieszczone rysunki zostały opisane w sposób czytelny i przejrzysty.

Ponadto należy zauważyć, że praca została przygotowana w języku angielskim co znacząco zwiększa jej zasięg i daje możliwość szerszego upublicznienia uzyskanych wyników.

3. Rozwiązanie postawionego zadania – metody badawcze i samodzielność autora.

W przedstawionej dysertacji Autor w sposób przekrojowy podszedł do rozwiązania najbardziej istotnych problemów konstrukcyjnych ogniw uczulanych barwnikiem. Rozprawa ma charakter eksperymentalny a dobór właściwych metod badawczych, pomiarowych oraz analitycznych należy uznać za poprawny.

Po wstępnym rozpoznaniu wyzwań stojących przed rozwojem technologicznym ogniw DSSC Autor podzielił zakres prowadzonych eksperymentów technologicznych na kilka podstawowych etapów. Pierwszy z nich poświęcony został syntezie i charakteryzacji pochodnych fenotiazyny i otrzymaniu elektrolitu w formie żelu polimerowego. Następnie na podstawie uzyskanych materiałów wykonane zostały prototypy ogniw DSSC w różnych konfiguracjach a ich parametry porównano z ogniwami na bazie popularnego i zbadanego również przez Autora barwnika N719.

Spośród uzyskanych konstrukcji wybrano próbki o najwyższych wartościach sprawności fotokonwersji i przeznaczono je do dalszych prac obejmujących wprowadzenie warstwy blokującej, ko-absorbentu, warstwy optycznie rozpraszającej a także różnych mieszanin barwników. Ponadto Autor wykonał i przebadał struktury tandemowe, co jest znaczącą innowacją w konstrukcji ogniw DSSC a także zbadał możliwość wykorzystania elektrod żelowych oraz zastąpienia klasycznej, kosztownej przeciwelektrody platynowej za pomocą nowych półprzewodników polimerowych.

W rezultacie przeprowadzonych eksperymentów formułowano uprawnione wnioski na temat metod syntezy nowych barwników na bazie fenotiazyny, roli długości łańcuchów akrylowych oraz wpływu ich kotwiczenia na sprawność struktury DSSC. Na podstawie weryfikacji sprawności uzyskanych struktur do dalszych etapów badań Autor wyselekcjonował ogniwa z barwnikami na bazie PEC, PEDCA and POTA. Dla tych materiałów wykonał kompletne ogniwa uzyskując w wybranych konfiguracjach poprawę parametrów prądowo-napięciowych poprzez poszerzenie zakresu absorpcji optycznej przyrządów. Najwyższe sprawności uzyskano przy wzbogaceniu struktury opartej o barwnik N719 w warstwę blokującą, rozpraszającą, co-adsorbent oraz co-sensitizer. Możliwość poprawy sprawności konstrukcji potwierdzono również w przypadku struktury tandemowej.

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie możliwości praktycznego wykorzystania elektrody żelowej. Na tej podstawie uzyskano wyniki porównawcze dla różnych badanych polimerów nie osiągając jednak zwiększonej sprawności fotokonwersji. Ostatnim etapem badań było wzbogacenie fotoanody o dodatek multiściennych nanorurek węglowych (MWCNT) oraz zbadanie możliwości wykorzystania przeciwelektrody polimerowej. W przypadku wykorzystania niesegregowanych nanorurek w elektrodzie TiO_2 nakładanej metodą doctor blade nie uzyskano poprawy parametrów przyrządów, jednak dla polimeru PEBAE uzyskano obiecujące wyniki dające nadzieję na możliwą eliminację elektrod platynowych w przyszłych strukturach DSSC.

Uzyskane rezultaty posłużyły do przygotowania przez Autora trzech publikacji w wysoko punktowanych czasopismach naukowych. Ocena przedstawionych prac

badawczych wskazuje na poprawną analizę problemu, samodzielne formułowanie zadań i etapów eksperymentów a także umiejętność krytycznej dyskusji otrzymanych wyników.

4. Wiedza autora z zakresu dyscypliny naukowej oraz umiejętność prezentacji wyników.

Na podstawie przedstawionych wyników pracy oraz publikacji Doktoranta można stwierdzić, że uzyskał on szeroką wiedzę z omawianego zakresu oraz następujące umiejętności badawcze:

- Poprawne planowanie i prowadzenie badań naukowych oraz dobór właściwych narzędzi badawczych z zakresu inżynierii materiałowej i chemii organicznej.
- Budowa i podstawowe parametry i ogniw słonecznych różnych typów
- Budowa, parametry oraz metody syntezy organicznych związków polimerowych
- Metody pomiaru i analizy parametrów opto-elektrycznych przyrządów fotowoltaicznych.
- Samodzielne planowanie, prowadzenie i krytyczna analiza wyników eksperymentów technologicznych.
- Przygotowywanie publikacji naukowych.

5. Uwagi krytyczne i zastrzeżenia do treści rozprawy doktorskiej

Szeroki zakres tematyczny pracy jak również jej eksperymentalny charakter stawiają wysokie wymagania wobec Doktoranta i stwarzają okazję do popełnienia błędów. Do podstawowych uwag krytycznych wobec pracy zaliczyć można następujące zagadnienia i wątpliwości, które powinny zostać wyjaśnione przez Autora:

1. Nie jest do końca jasne co Autor miał na myśli podając we wstępie, że: *Monocrystalline silicon solar cells are 20% more efficient than polycrystalline solar cells and require less space [10]*. Prawdopodobnie, odnosząc się do lat 80-tych XX w Autor chciał wskazać na przekroczenie bariery sprawności na poziomie 20% przez monokrystaliczne ogniwa krzemowe, jednak nie wynika to z treści rozdziału.
2. Parametr AM (Air Mass) zgodnie ze swoją definicją określa przede wszystkim długość drogi promieni światła przechodzących przez atmosferę ziemską, zależną od kąta padania promieni słonecznych. Nie można się więc zgodzić się ze stwierdzeniem Autora podanym w rozdziale 2.2, które brzmi: *the distance of sun from the earth surface which is called Air-Mass (AM)*.
3. Pewnym mankamentem pracy jest oparcie się jedynie o wyniki pomiarów charakterystyk prądowych I-V, bez badania zmienności przebiegu

charakterystyki wydajności kwantowej EQE oraz pomiarów C-V, co dałoby pełniejszy obraz wpływu wprowadzonych modyfikacji technologicznych na prace uzyskanych przyrządów. Z jakiego powodu zaniechano takich pomiarów?

4. W celu miarodajnej oceny wielkości absorpcji przez poszczególne barwniki (Rys 36, rozdział 3.3, rys 42 rozdział 3.5.4.1 itp) korzystnie jest posłużyć się miarami ilościowymi a nie jedynie charakterystyką rozkładu. Przykładowymi sposobami analizy tego typu wielkości jest np. określenie współczynnika szerokości połówkowej (full width at half maximum, FWHM), lub scałkowanie pola powierzchni pod krzywą rozkładu. Czy Autor rozważał wprowadzenie współczynników ilościowych do oceny rozkładów widmowych badanych przyrządów i warstw?
5. Nie jest jasne w jaki sposób otrzymano wartości poziomów HOMO i LUMO barwników, które zaprezentowane są na wykresie 37. Która z podanych metod była stosowana do ich określenia?
6. Stwierdzenie użyte przez Autora w rozdziale 3.5.2.: *The thickness of TiO₂ layer came out to be about 9 μm as confirmed by SEM.* budzi wątpliwości co do celowego wyboru określonej grubości warstwy dwutlenku tytanu. W jaki sposób zaprojektowano i wykonano tę warstwę?
7. Z czego wynikają różne poziomy dokładności dla określenia parametrów prądowo-napięciowych podanych w Tabeli 12? Nie są one związane procentowo z wielkością dotyczącą określonego parametru. Jaka była metodyka wyznaczania zakresów błędów pomiarowych dla tych wartości oraz ogólnie pomiarów parametrów I-V we wszystkich przypadkach ?
8. Czy w przypadku konstrukcji struktury tandemowej wzięto pod uwagę zakresy absorpcji optycznej poszczególnych barwników? Konfiguracje opisywanych struktur sprawiają wrażenie przypadkowo dobranych bez uwzględnienia ich dopasowania oraz wymogu odpowiedniego pokrycia widma AM 1.5.
9. W przypadku wszystkich badanych próbek a zwłaszcza w przypadku ogniw tandemowych ciekawym i innowacyjnym eksperymentem byłoby zbadanie parametrów prądowo-napięciowych przy oświetleniu dwustronnym próbki, co dałoby pogląd na potencjalne wykorzystanie ogniw DSSC do budowy modułów bifacjalnych. Czy Autor prowadził lub planował takie eksperymenty? Czy jakiegokolwiek próbki badano w innych niż AM 1.5 spektrach oświetleniowych (np. dla aplikacji wewnątrz budynku)?

6. Ocena końcowa

Pomimo przedstawionych pytań i uwag krytycznych należy podkreślić, że zaprezentowane wyniki pracy wnoszą istotny wkład do rozwoju technologii wytwarzania ogniw słonecznych DSSC. Na podkreślenie zasługuje kompleksowe, wielowątkowe podejście do badania wybranej struktury ogniw uczulanych barwnikiem jak również dogłębna, eksperymentalna weryfikacja wszystkich stawianych hipotez badawczych. Autor wykazał się ponadto wiedzą i umiejętnościami wymaganymi do prowadzenia zaawansowanych prac badawczych i eksperymentów technologicznych jak również praktyczną umiejętnością analizy i publikacji otrzymanych wyników.

Na tej podstawie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymogi stawiane w art. Art. 186 oraz 187 Ustawy z dnia z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.