



Poznań, 12.12.2022 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Bartkowiak**

z tytułu

***„Materiały hybrydowe do zastosowań w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikiem - badanie wpływu modyfikatorów  $TiO_2$  oraz struktury ligandów kotwiczących w cząsteczkach sensybilizatorów na mechanizm przenoszenia nośników ładunków”***

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (pismo L.dz. WCH/443/KZ/2022 z dnia 2.11.2022 r.)

Rozprawa doktorska mgr Aleksandry Bartkowiak została zrealizowana w Zakładzie Chemii Supramolekularnej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem dr hab. Macieja Zalasa, prof. UAM – uznanego specjalisty w zakresie projektowania i charakterystyki materiałów do zastosowań fotowoltaicznych i fotokatalitycznych. Rolę promotora pomocniczego powierzono dr inż. Adamowi Kubiakowi.

Oceniając przedłożoną do recenzji pracę doktorską pod uwagę brano następujące kryteria: oryginalność i nowatorski charakter badań, trafność wyboru problemu badawczego, metodologię postępowania, dobór wykorzystanych metod oraz technik badawczych, jak również poprawność interpretacji uzyskanych wyników oraz dyskusji skorelowanej z aktualnym stanem wiedzy. Zweryfikowana została także skuteczność osiągnięcia założonego celu badań. Istotny, aczkolwiek dodatkowy aspekt oceny, stanowiły osiągnięcia naukowe Pani mgr Aleksandry Bartkowiak.

Zakres pracy w ogólnym zarysie dotyczy projektowania materiałów o specyficznych właściwościach strukturalnych, obejmujących nanomateriały  $TiO_2$  domieszkowane jonami metali przejściowych oraz nową grupę sensybilizatorów o zmodyfikowanej strukturze ligandów kotwiczących, przeznaczonych do zastosowania w barwnikowych ogniwach słonecznych. Dytlenek tytanu, ze względu na swoje unikalne właściwości jest przedmiotem badań naukowców

od wielu lat. Badania te w zdecydowanej większości koncentrują się na opracowaniu efektywnych metod syntezy oraz modyfikacji  $\text{TiO}_2$ , których głównym założeniem jest wyeliminowanie jego ograniczeń (ograniczony zakres widmowy fotoreakcji, niska wydajność kwantowa i szybka rekombinacja nośników ładunku) i usprawnienie działania w układach fotokatalitycznych czy fotowoltaicznych. Do dnia dzisiejszego zaproponowano wiele rozwiązań mających na celu poprawę fotoaktywności ditlenku tytanu, w tym m.in. domieszkowanie i tworzenie heterozłączy półprzewodnikowych poprzez łączenie półprzewodnika z metalem lub innymi półprzewodnikami. Na szczególną uwagę zasługuje proces domieszkowania  $\text{TiO}_2$  metalami przejściowymi, szlachetnymi lub ziem rzadkich, zdolnymi do generowania defektów powierzchniowych i strukturalnych, które wychwytyują powstające elektrony oraz ograniczają ich rekombinację, usprawniając tym samym fotoaktywność półprzewodnika. Pomimo, że opublikowano wiele doniesień literaturowych w tym zakresie, wciąż dąży się do udoskonalania i propozycji nowych rozwiązań w technologii półprzewodników, jako że odgrywają one kluczową rolę w projektowaniu odnawialnych źródeł energii. W tym miejscu należy wspomnieć o ogniwach fotowoltaicznych zdolnych do przetwarzania energii świetlnej w elektryczną, które w dobie kryzysu energetycznego, rosnącego zanieczyszczenia środowiska będącego następstwem stosowania paliw kopalnych czy ich ograniczoną ilością, stają się coraz bardziej popularne. Wyzwaniem w dziedzinie fotowoltaiki jest otrzymanie „idealnego ogniwa” spełniającego oczekiwania producenta oraz konsumentów przede wszystkim w zakresie wydajności konwersji energii. Komercyjnie dostępnych jest wiele rodzajów ogniw – od krzemowych przez perowskitowe po barwnikowe, z których każde ma swoje zalety i wady, obejmujące m.in. koszt wytworzenia, rodzaj użytych komponentów czy zróżnicowaną wydajność pracy. Konfrontując ich podstawowe przeznaczenie z założeniami zrównoważonego rozwoju oraz aspektami ekologicznymi tym bardziej zasadnym wydaje się poszukiwanie nowych rozwiązań usprawniających działanie ogniw. Rozwiązaniem tych problemów mogą być wspomniane przez Autorkę ogniwa barwnikowe zapewniające fotokonwersję światła słonecznego (oraz sztucznego) przy zastosowaniu tanich i przyjaznych dla środowiska komponentów. W ten nurt badań wpisuje się tematyka dysertacji, którą zajęła się Doktorantka. Biorąc pod uwagę obecne uwarunkowania społeczno-gospodarcze, jest ona bardzo aktualna i istotna z naukowego, a co ważniejsze, z praktycznego punktu widzenia. Z jednej strony obejmuje rozważania nad syntezą i usprawnianiem działania materiałów półprzewodnikowych opartych o  $\text{TiO}_2$  oraz ich sensybilizacją wybranymi barwnikami – zagadnieniami niezwykle istotnymi, decydującymi o aktywności tych układów. Z drugiej strony, dotyczy projektowania oraz testów fotoelektrochemicznych ogniw barwnikowych przygotowanych z użyciem wspomnianych materiałów, co należy uznać za utylitarny aspekt zrealizowanych badań.

Oceniana rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim i przedstawiona na 311 stronach maszynopisu. Warto podkreślić, że została zredagowana bardzo poprawnie,

a jej szata graficzna jest godna pochwały. Pewnym niedociągnięciem jest „rozsypana” numeracja rysunków i tabel w całej pracy, co niekiedy w istotny sposób utrudniało jej lekturę. Układ dysertacji jest klasyczny. Pierwszy element pracy stanowią *Spis treści*, *Wykaz stosowanych skrótów*, *Streszczenie w języku polskim i angielskim*, oraz *Wprowadzenie*. Kolejno Doktorantka zamieściła *Część literaturową*, która liczy 70 stron. Część literaturowa rozprawy bardzo dobrze wprowadza czytającego w tematykę prezentowanych zagadnień badawczych, zwłaszcza że rozpoczyna się od rozdziału „*Motywacja*” traktującego o problemach energetycznych, związanych z tym zmianami klimatu oraz potencjale energii słonecznej. W moim odczuciu lepiej byłoby nazwać ten rozdział „*Motywacja do podjętych badań*”. Kolejno, w sposób zwięzły i przejrzysty Autorka prezentuje informacje podstawowe o rodzajach i właściwościach materiałów półprzewodnikowych oraz ogniw fotowoltaicznych, ze szczególnym uwzględnieniem ogniw barwnikowych, będących głównym obiektem zainteresowań Doktorantki. Kluczowe z punktu widzenia tematyki rozprawy doktorskiej są rozdziały 4-6, traktujące o komponentach stosowanych do projektowania ogniw barwnikowych, takich jak ditlenek tytanu i jego zmodyfikowane formy czy sensybilizatory oparte o polipirydynowe kompleksy rutenu(II). Autorka podkreśla wady i zalety wspomnianych materiałów oraz zwraca uwagę na możliwość przezwyciężenia pewnych ograniczeń strukturalnych  $TiO_2$  czy barwników, opisując dostępne metody ich modyfikacji. Ten fragment rozprawy dowodzi dokładnej analizy zagadnienia oraz potwierdza świetne przygotowanie Doktorantki do realizacji zagadnień badawczych będących przedmiotem ocenianej dysertacji.

Przeprowadzone studium literaturowe wskazuje ponadto niezagospodarowane dotąd obszary badawcze, potwierdzając tym samym zasadność dalszego rozwoju technologii materiałów półprzewodnikowych i opartych o nie barwnikowych ogniw słonecznych, przede wszystkim w kierunku zwiększenia wydajności pracy przy zmniejszonym oddziaływaniu na środowisko naturalne. Ten niezwykle ambitny aspekt, o którym mowa, jest przedmiotem badań zaprezentowanych w ocenianej dysertacji doktorskiej.

Część badawczą rozpoczyna rozdział „*Metodyka badań*” obejmujący opis stosowanych metod badawczych i procedur pomiarowych (w moim odczuciu miejscami zbyt szczegółowy np. opis pomiaru adsorpcji-desorpcji gazów), a kolejno zaprezentowana jest „*Część eksperymentalna*”, w której obok celu Autorka prezentuje, wykaz materiałów oraz stosowanej aparatury badawczej, metodę syntezy komponentów oraz procedurę przygotowania ogniw. Zasadnym byłoby zaprezentowanie tych elementów rozprawy w jednym rozdziale pod nazwą „*Część eksperymentalna*”, z właściwymi podrozdziałami i osobno wydzielonym „*Celem badań*”.

Przedstawiony, wielowątkowy cel badań jest dobrze zdefiniowany. Został podzielony na 4 główne etapy. Wartością dodaną jest zaprezentowanie, osobnej dla każdego etapu hipotezy, którą Doktorantka starała się udowodnić realizując założone prace badawcze oraz interpretując uzyskane

zależności eksperymentalne. Świadczy to o dobrym poruszaniu się Autorki w zagadnieniach objętych dysertacją oraz jej przygotowaniu do rozwiązania postawionego problemu badawczego. Nadrzędnym celem rozprawy było zdefiniowanie zjawisk oraz mechanizmów zachodzących podczas pracy ogniw barwnikowych, wytworzonych w oparciu o nanomateriały  $\text{TiO}_2$  domieszkowane jonami metali przejściowych ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  oraz  $\text{Ni}^{2+}$ ), a także sensybilizatory o zmodyfikowanej strukturze ligandów kotwiczących. Kluczowym było wyjaśnienie mechanizmów przenoszenia ładunku w strukturach hybrydowych półprzewodnik-sensybilizator, które w istotny sposób mogą determinować wydajność konwersji energii w analizowanych ogniwach. Doktorantka wyznaczyła szczegółowe cele badawcze, do zrealizowania których zastosowała niezbędne metody i techniki badawcze:

- synteza zmodyfikowanych nanomateriałów tlenku tytanu(IV) o różnej zawartości procentowej jonów domieszkujących;
- analiza strukturalna oraz fizykochemiczna uzyskanych nanocząstek (a także opartych na nich fotoelektrod) i odniesienie ich do rezultatów obliczeń kwantowo-chemicznych;
- zaprojektowanie ogniw barwnikowych z elektrod roboczych opartych na otrzymanych nanomateriałach sensybilizowanych komercyjnym barwnikiem N3 oraz zsyntezowanymi barwnikami B1, B2 oraz B3;
- analiza fotoelektrochemiczna zbudowanych ogniw w celu określenia wpływu przeprowadzonej modyfikacji, zarówno części nieorganicznej (nanocząstek  $\text{TiO}_2$ ), jak również organicznej (związków B1, B2 oraz B3) na wydajność pracy ogniwa.

Prace eksperymentalne oraz ich rezultaty Autorka prezentuje w rozdziale „*Dyskusja wyników*”, który zobrazowano na 106 stronach maszynopisu, uwzględniając wykresy oraz tabele. Całość pracy wieńczą: *Wnioski i Podsumowanie*, *Bibliografia* obejmująca imponującą liczbę 578 aktualnych pozycji publikacyjnych i monograficznych, z których większość to doniesienia z ostatnich 10 lat, *Dorobek naukowy* Doktorantki oraz *Spis materiałów graficznych* (oceniana rozprawa zawiera 85 rysunków i 39 tabel).

Omówienie uzyskanych zależności eksperymentalnych poprzedzone jest opisem metodyki oraz zdefiniowanym celem badań, który dobrze wprowadza czytającego w zagadnienia będące przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej. Autorka szczegółowo opisała kolejne etapy prac badawczych uwzględniające m.in. określenie wpływu wakansów tlenowych i tytanowych w strukturze  $\text{TiO}_2$ , będące następstwem domieszkowania wybranymi jonami ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), na wydajność procesu fotokonwersji oraz budowę przerwy energetycznej, a także wpływu budowy ligandów kotwiczących barwników na wydajność pracy ogniw zaprojektowanych z ich udziałem. Na uwagę zasługuje spektrum zastosowanych metod i technik analitycznych, które w zdecydowany sposób pozwoliły na wyciągnięcie wartościowych wniosków z przeprowadzonych badań.

Dodatkowym atutem tej części pracy jest fakt, że na każdym etapie badań wspierano się wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych, a co ważniejsze, uzyskane zależności eksperymentalne odnoszono i porównywano do próbek referencyjnych półprzewodnika (komercyjne  $\text{TiO}_2$  – P25) oraz sensybilizatora (komercyjny barwnik N3).

W pierwszym etapie badań Doktorantka zsyntezowała serię nanocząstek tlenku tytanu(IV) w różnych warunkach, dążąc do otrzymania materiału o odmianie anatazu, rozmiarach nieprzekraczających 20 nm oraz strukturze mezoporowatej o istotnej powierzchni właściwej. Kolejno przeprowadziła domieszkowanie uzyskanego  $\text{TiO}_2$  jonami  $\text{Zr}^{4+}$  w ilości 1, 3 i 5%, co miało usprawnić proces transportu ładunku w fotoelektrodzie. Oczekiwano było wytworzenie defektów strukturalnych w nanocząstkach  $\text{TiO}_2$ , wpływających na poszerzenie przerwy energetycznej i usprawnienie przeniesienia elektronu ze wzbudzonego barwnika do  $\text{TiO}_2$ . Wnikliwa analiza strukturalno-morfologiczna wytworzonych układów dowiodła skutecznego wbudowanie kationów  $\text{Zr}^{4+}$  w matrycę  $\text{TiO}_2$ , utworzenie wakansów tlenowych, istotnego wpływu domieszki na wielkość krystalitów, wielkość cząstek układu, a także rozwinięcie powierzchni właściwej. Utworzone zostały w ten sposób głębokie stany pułapujące obniżające poziom pasma przewodnictwa, co miało bezpośrednie przełożenie na mechanizm fotokonwersji w zaprojektowanych ogniwach. Innymi słowy, siła napędowa transferu elektronu uległa zwiększeniu, a co za tym idzie możliwym było uzyskanie relatywnie wysokich wydajności pracy ogniwa, z najwyższą wartością 8,63% dla półprzewodnika  $\text{TiO}_2$  z 3,7-proc. domieszką  $\text{Zr}^{4+}$ .

Zebrane dane eksperymentalne pozwoliły Autorce przejść do kolejnego etapu prac mających na celu zmodyfikowanie półprzewodnika, wprowadzając w jego strukturę trzy różne rodzaje jonów domieszkujących ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). W toku prac uzyskano serię domieszkowanych materiałów, w których zawartość domieszki odbiegała od założonej, co mogło wynikać z użycia nieorganicznych prekursorów jonów metali. Niemniej jednak, prowadząc wnikliwą analizę strukturalno-morfologiczną Doktorantka udowodniła, że w każdym z analizowanych nanomateriałów, niezależnie od rodzaju jonu domieszkującego czy jego zawartości, dominującą fazą krystaliczną była struktura anatazu. Zaobserwowano również malejącą wielkość krystalitów w próbkach modyfikowanych w stosunku do próbki wyjściowego  $\text{TiO}_2$ . Autorka podkreśliła, że drobne rozbieżności w parametrach strukturalnych domieszkowanych nanomateriałów wynikają prawdopodobnie z promieni atomowych domieszek – im mniejszy jest promień atomowy ( $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Mn}$ ) tym większe są rozmiary nanocząstek ( $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Mn}$ ) wytworzonych półprzewodników. W oparciu o wyniki analizy DRS, Doktorantka wywnioskowała, że jony  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  oraz  $\text{Ni}^{2+}$  (wprowadzane podczas syntezy w określonej ilości) powodują zwężenie przerwy energetycznej  $\text{TiO}_2$ , zwiększając przy tym spektrum absorpcji światła, co wpływa pośrednio na wydajność fotowoltaiczną ogniwa. Analizując zebrane dane Doktorantka potwierdziła ponadto, że rodzaj domieszki wpływa w istotny sposób na mechanizm fotokonwersji.

W przypadku  $\text{TiO}_2$  domieszkowanego jonami  $\text{Cu}^{2+}$ , defekty utworzyły pasmo pośrednie, tuż pod poziomem pasma przewodnictwa, co jak się okazało zadziało destrukcyjnie na przewodnictwo nośników ładunków, a zarazem na wydajność procesów fotokonwersji ogniw. Z kolei dla układu domieszkowanego jonami  $\text{Ni}^{2+}$ , udowodniono, że transport ładunków jest o wiele bardziej uprzywilejowany i efektywniejszy, co dodatkowo zapobiega procesom ich rekombinacji. Z kolei wprowadzenie jonów  $\text{Mn}^{2+}$  w strukturę  $\text{TiO}_2$  spowodowało znaczące obniżenie poziomu Fermiego względem pozostałych materiałów, co wynikało najprawdopodobniej z powstania głębokich stanów pułapkujących. Obniżenie to było na tyle znaczące, że zwiększony udział procesów rekombinacyjnych z parą redoks elektrolitu lub barwnikiem miał decydujący wpływ na wydajność pracy ogniva.

W kolejnym etapie prac Doktorantka przetestowała trzy rodzaje sensybilizatorów – barwników z serii BX, otrzymanych w grupie kierowanej przez dr hab. Błażeja Gierczyka, prof. UAM. W oparciu o te barwniki przygotowano ogniwa, stosując fotoelektrody, w których do wytworzenia nieorganicznej warstwy zastosowano komercyjny P25, a także zsyntezowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej domieszkowane półprzewodniki. Wskazuje to na interdyscyplinarny charakter zrealizowanych prac, które łączą w sobie badania podstawowe w zakresie syntezy z testami użytkowymi wytworzonych komponentów. Celem tego etapu prac było zdefiniowanie wpływu budowy ligandów kotwiczących barwników na skuteczność ich związania z półprzewodnikiem oraz mechanizm pracy ogniva. Uzyskane zależności Doktorantka odniosła do ogniva sensybilizowanego komercyjnym barwnikiem N3. Analiza zebranych danych eksperymentalnych dowiodła, że modyfikacje wprowadzone do ligandów kotwiczących wpływają na ich właściwości elektrono-akceptorowe. W przypadku ogniw barwnikowych wykonanych z komercyjnego P25, Doktorantka odnotowała wzrost wartości poziomu HOMO wraz z każdą wprowadzoną zmianą w strukturze barwników, natomiast poziom LUMO po wprowadzeniu drugiej grupy kotwiczącej uległ obniżeniu, co z pewnością przyczyniło się do zwiększenia sił napędowych odpowiedzialnych za efektywny transfer ładunku między barwnikiem a tlenkiem tytanu(IV). Warto nadmienić, że dodatkowa grupa kotwicząca w pozycji *para* do centrum metalicznego usprawniła przepływ ładunku, a także zwiększyła ilość zaadsorbowanego barwnika na powierzchni elektrody. W przypadku ogniw wytworzonych w oparciu o zsyntezowany, niedomieszkowany  $\text{TiO}_2$  sensybilizowany barwnikiem B2, zarejestrowano wzrost ich sprawności. Z kolei użycie do tego celu materiałów domieszkowanych jonami  $\text{Zr}^{4+}$  oraz  $\text{Ni}^{2+}$  nie wpłynęło na poprawę transferu ładunku. Ostateczną konkluzją wyciągniętą przez Doktorantkę z tego etapu prac eksperymentalnych jest fakt, że efektywność procesu generowania ładunku zależy również od rodzaju nanomateriału, z którym tworzone są struktury hybrydowe półprzewodnik-barwnik.

Należy podkreślić, że przedstawione w rozprawie badania są bardzo istotne nie tylko z naukowego, ale także z praktycznego punktu widzenia. Rozważania nad udoskonaleniem

właściwości półprzewodnika jakim jest  $\text{TiO}_2$ , na drodze jego domieszkowania oraz sensybilizacji wybranymi barwnikami z grupy o polipirydynowych kompleksów rutenu(II), wsparte analizą mechanizmu ich działania w układzie barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego, sprzyjają projektowaniu innowacyjnych rozwiązań dla szeroko rozumianej technologii materiałów o utylitarnym przeznaczeniu. Podsumowując ostatecznie tę część dysertacji stwierdzam, że cele postawione przez Doktorantkę zostały osiągnięte, a do najważniejszych zaliczyć należy:

- ✓ potwierdzenie istotnego wpływu domieszkowania  $\text{TiO}_2$  jonami  $\text{Zr}^{4+}$  na stabilizację struktury krystalicznej i wielkość krystalitów, współistnienie defektów strukturalnych odpowiadających za poszerzenie przerwy energetycznej, a co za tym idzie – obniżenie poziomu pasma przewodnictwa – miało to istotne znaczenie dla mechanizmu procesu fotokonwersji wykonanych z tej serii nanomateriałów ogni, które osiągnęły najwyższą sprawność spośród analizowanych układów wynoszącą 8,63%;
- ✓ potwierdzenie inkorporacji jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  oraz  $\text{Ni}^{2+}$  w strukturze  $\text{TiO}_2$  wraz z towarzyszącymi im wakansami tlenowymi, oraz zdefiniowanie istotnych różnic w budowie przerwy energetycznej materiałów domieszkowanych/zdefektowanych w stosunku do niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$ ;
- ✓ udowodnienie, że zarówno rodzaj jonu domieszkującego oraz jego zawartość procentowa w strukturze tlenku mają kluczowe znaczenie dla uzyskania optymalnych warunków wydajnego transferu ładunku w ogniwach barwnikowych – najbardziej optymalnym okazał się półprzewodnik  $\text{TiO}_2$  domieszkowany jonami  $\text{Ni}^{2+}$ , w którym transport ładunków jest o wiele bardziej uprzywilejowany i efektywniejszy niż w pozostałych układach, co zapobiega procesom rekombinacji w skonstruowanych ogniwach; co więcej, dla tego układu odnotowano najwyższe wydajności procesu konwersji foton-elektron, które przewyższają swoimi wartościami ogniwa oparte na niedomieszkowanym  $\text{TiO}_2$  oraz komercyjnym P25;
- ✓ potwierdzenie istotnego wpływu modyfikacji struktury ligandów kotwiczących z serii barwników BX na wartości potencjałów związanych z anodowymi i katodowymi procesami utleniania i redukcji oraz wartości poziomów HOMO-LUMO, co miało kluczowe znaczenie dla mechanizmu działania ogni barwnikowych wykonanych z komercyjnego  $\text{TiO}_2$  (P25);
- ✓ potwierdzenie wpływu przesunięcia poziomów HOMO-LUMO, będących następstwem zaproponowanych modyfikacji ligandów kotwiczących, na wartość sił napędowych odpowiedzialnych za efektywny transfer ładunku między barwnikiem a półprzewodnikiem;
- ✓ potwierdzenie wpływu rodzaju domieszki półprzewodnika na jego oddziaływanie z sensybilizatorem, w tym m.in. transfer ładunku na granicy barwnik/półprzewodnik czy dopasowanie do poziomów energetycznych barwnika.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kwestie dyskusyjne czy problematyczne. Dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie, stylistyczne czy niefortunne sformułowania, których znaczenie można jednak pominąć – kilka z nich prezentuję poniżej:

- ✓ niektóre rozdziały rozpoczynają się od rysunku bądź tabeli, bez żadnego wprowadzenia;
- ✓ str. 77: „Dzięki XRD możliwe jest również ustalenie rozmiarów poszczególnych cząstek, a także **określenie się** czy w analizowanym materiale...”;
- ✓ str. 79: „**mechanizm działania spektroskopii**...”;
- ✓ Str. 81: „**Podczas niniejszej pracy**...”;
- ✓ Rys. 16.2, str. 138 – czy oznaczenie na osiach X nie powinno zawierać „Średnicy [nm]”?, zwłaszcza, że Doktorantka pisze: „...histogramy dystrybucji rozmiarów nanocząstek obliczono na podstawie pomiarów średnicy 100 cząstek widocznych na zdjęciach TEM”;
- ✓ str. 146: „...przesunięcie krawędzi **adsorpcji**...” powinno być „**absorpcji**”;
- ✓ Tabela 17.8, str. 178 – wartości powierzchni właściwej próbek powinny być zweryfikowane - Cu-1 (456 m<sup>2</sup>/g) – wydaje się, że jest to błędna wartość i Cu-2 (79,6 m<sup>2</sup>/g) – zaokrąglenie zgodne z pozostałymi wartościami.

Poniżej pozwolę sobie zaprezentować kwestie do dyskusji podczas obrony:

- ✓ w badaniach Doktorantka dążyła do otrzymania półprzewodnika o strukturze anatazu, a wyniki badań odnosiła do komercyjnego P25, który zawiera fazę rutylu i anatazu – czy mieszanina obu struktur krystalicznych TiO<sub>2</sub> nie byłaby korzystniejsza?
- ✓ w rozdziale 5.2.5. „Metody syntezy nanocząstek tlenku tytanu(IV)”, Doktorantka przedstawia spektrum metod, które mogą być wykorzystane do otrzymania nanocząstek TiO<sub>2</sub> – dlaczego zdecydowano się właśnie na metodę zol-żel?
- ✓ czym podyktowana była ilość domieszki Zr<sup>4+</sup> [mm<sup>3</sup>] oraz soli azotanowych(V) Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> [mol]? Dlaczego zdecydowano się na sole azotanowe a nie inne np. siarczanowe? Modyfikacja metody zol-żel poprzez zastąpienie alkoholany metalu solą nieorganiczną wpłynęła z pewnością na etap hydrolizy prekursora TiO<sub>2</sub>, co za tym idzie – w pewnym stopniu na właściwości produktu finalnego, co zresztą Doktorantka odnotowała analizując ilość wprowadzonej domieszki w stosunku do założeń syntezy?
- ✓ Doktorantka pisze: „Choć w przypadku niedomieszkowanego tlenku zarejestrowano wzrost sprawności ogniów, co więcej, sensybilizowanych barwnikiem B2, to wprowadzone domieszki jonów Zr<sup>4+</sup> oraz Ni<sup>2+</sup> nie wpłynęły na poprawę transferu ładunku. Stwierdzono, zatem, iż podczas etapu planowania modyfikacji strukturalnych nanomateriałów należy mieć przede wszystkim na uwadze jego dopasowanie do poziomów energetycznych barwnika, który zostanie wykorzystany do sensybilizacji.” – czym więc kierowano się dobierając rodzaj jonu domieszkującego?



- ✓ nieco mylące jest podawanie wielkości cząstek kiedy mowa jest o wielkości kryształitów. Doktorantka pisze: „Trend ten koreluje z wartościami  $D_{hkl}$ , jednakże na tym się kończą podobieństwa między danymi uzyskanymi w obu technikach. Powodem tego, może być fakt, iż histogramy dystrybucji rozmiarów nanocząstek obliczono na podstawie pomiarów średnicy 100 cząstek widocznych na zdjęciach TEM, podczas gdy wartości  $D_{hkl}$  stanowią uśrednienie całej analizowanej próby.” Skoro trudnym było skorelowanie danych dlaczego nie posłużono się np. analizą nieinwazyjnego rozpraszania wstecznego (NIBS) umożliwiającą pomiar cząstek w zakresie 0,6-6000 nm?
- ✓ czy wybierając jony  $Cu^{2+}$  jako domieszkę  $TiO_2$  nie obawiano się pojawienia w układzie reakcyjnym oraz w produkcie końcowym jonów  $Cu^+$ ? Doktorantka w trakcie analizy wyników (str. 186) wspomina o możliwości pojawienia się kationu  $Cu^+$  – jakie mogłoby to nieść ze sobą skutki jeżeli chodzi o badany układ?

Powyższe uwagi czy sugestie mają charakter komentarza naukowego i nie pomniejszają wartości merytorycznej ocenianej pracy.

Oceniając zamieszczone w pracy résumé, jak i opublikowane prace, trudno nie ocenić aktywności naukowej Doktorantki jako bardzo dobrej. Aktywność naukowa Pani mgr Aleksandry Bartkowiak wyrażona jest w postaci 9 opublikowanych, oryginalnych prac naukowych w czasopismach indeksowanych przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports*, 2 artykułów w krajowych monografiach oraz 1 w recenzowanym czasopiśmie pokonferencyjnym. Ponadto, Doktorantka legitymuje się znaczącym udziałem w konferencjach naukowych, podczas których prezentowała swoje osiągnięcia naukowe. Warty odnotowania jest również udział Pani mgr Aleksandry Bartkowiak w projektach naukowych, w charakterze stypendysty i wykonawcy, a także odbycie 2 krótkoterminowych staży naukowych w University of Turku (Finlandia) oraz Università degli Studi di Milano (Włochy). Za swoje osiągnięcia mgr Aleksandra Bartkowiak była nagradzana. Jest m.in. laureatką stypendium Rektora w latach 2019-2020 oraz 2020-2021. Na podkreślenie zasługuje także aktywność organizacyjna Doktorantki w latach 2016-2021, obejmująca udział w organizacji "59 Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego", XXII Poznańskiego Festiwalu Nauki czy XXVI Konkursu Chemicznego UAM.

Chciałbym podkreślić istotny wkład mgr Aleksandry Bartkowiak w zagadnienie obejmujące projektowanie aktywnych materiałów półprzewodnikowych i zdefiniowanie mechanizmu ich działania w ogniwach fotowoltaicznych sensybilizowanych barwnikami, co może stanowić platformę do dalszych prac nad projektowaniem materiałów fotoenergetycznych, nie tylko w zakresie ogniw fotowoltaicznych. Układy tego typu mogą stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanych półprzewodników. Ten element rozprawy, w połączeniu z testami fotowoltaicznymi wytworzonych układów, poparty zdefiniowaniem mechanizmu działania półprzewodników i sensybilizatorów

w wytworzonych ogniwach, uważam za nowatorski. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowanie oryginalnych badań, wykorzystanie technik i metod badawczych wraz z interpretacją uzyskanych wyników, forma ich przedstawienia oraz wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są dowodem Jej przygotowania do prowadzenia badań naukowych. Wartym podkreślenia jest fakt, że preparatyka materiałów półprzewodnikowych opartych na  $\text{TiO}_2$  jest dość obszernie zaprezentowana w literaturze, więc wpisanie się w ten nurt badań, a dodatkowo zaproponowanie innowacyjnego rozwiązania, wydaje się być istotnym osiągnięciem i w zdecydowany sposób wzbogaca istniejący stan wiedzy. Wskazuje to ponadto, na interdyscyplinarny charakter zrealizowanych badań.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Bartkowiak, zatytułowanej „*Materiały hybrydowe do zastosowań w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikiem - badanie wpływu modyfikatorów  $\text{TiO}_2$  oraz struktury ligandów kotwiczących w cząsteczkach sensybilizatorów na mechanizm przenoszenia nośników ładunków*” **jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim, i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Filip Ciesielny