



prof. dr hab. inż. Elżbieta Wojaczyńska
Wydział Chemiczny Politechniki Wroclawskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50 370 Wrocław
tel. 71 320 2410
e-mail: elzbieta.wojaczynska@pwr.edu.pl

Wrocław, 2 lipca 2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Katarzyny Pająk
z tytułu „Analiza wybranych właściwości π -skoniugowanych związków pod kątem
możliwości ich wykorzystania w nieorganiczno-organicznych ogniwach
fotowoltaicznych”, wykonanej w Instytucie Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i
Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach**

Panele fotowoltaiczne pokrywają coraz większe połacie dachów wokół nas, a fotowoltaiczne farmy powstają jedna po drugiej. Dążenie do wykorzystania Słońca – niewyczerpanego i darmowego źródła energii – jest oczywiście działaniem racjonalnym, choć nadal wysokie koszty takiej inwestycji i ograniczona efektywność baterii słonecznych stanowią istotny problem. Niebawem czeka nas także konieczność wymiany najstarszych, zużytych już paneli. Pozostaje wciąż wyzwaniem taka ich konstrukcja, która zapewniałaby wysoką sprawność i długą żywotność. Poszukuje się odpowiednich materiałów, wiążąc spore nadzieje z ogniwami na bazie perowskitów, modyfikowanych związkami organicznymi. W ten trend wpisuje się praca doktorska pani mgr inż. Agnieszki Pająk, wykonana na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod opieką promotorską prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak oraz dr. hab. Marka Lipińskiego, profesora IMIM PAN, z dr inż. Sanią Kotowicz jako promotorem pomocniczym.

Przedłożone do oceny opracowanie ma postać jednolitego, 239-stronicowego dokumentu o typowym układzie i podziale treści: po przedstawieniu celu i zakresu pracy następują wstęp literaturowy, prezentacja wyników własnych badań, część eksperymentalna, podsumowanie oraz spis cytowanej literatury.

Po krótkim wprowadzeniu w tematykę rozprawy (myślę, że pisząc o kwantach energii warto było też wspomnieć Maksa Plancka) Doktorantka przedstawiła w syntetyczny sposób swoje zamierzenia badawcze. Planowała określić w sposób szczegółowy i systematyczny właściwości fotofizyczne wybranych związków organicznych z klas znanych z zastosowań w bateriach słonecznych, a następnie przetestować te układy jako składniki ogniw perowskitowych. Część z tych połączeń mgr inż. Agnieszka Pająk zamierzała samodzielnie otrzymać.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Wstęp teoretyczny stanowi w głównej mierze przegląd literatury dotyczącej syntezy i właściwości związków z kilku klas: podstawionych naftalenoimidów, imin (nazywanych tutaj azometinami), oksetanów oraz pochodnych fluorenu i karbazolu. Autorka skoncentrowała się na związkach o strukturze zbliżonej do tych stanowiących przedmiot jej badań. Tekst pokazuje jej dobrą orientację w opisywanej tematyce. Wartościowe jest niewątpliwie zebranie danych dla szeregu związków w jednym opracowaniu, przedstawienie ich budowy i zestawienie w postaci tabel parametrów istotnych z punktu widzenia możliwych zastosowań jako elementów układów optoelektronicznych. Na pewno docenią to w większym stopniu specjaliści z tej dziedziny, czytelnika mniej wprawionego mogą nieco znużyć wymieniane kolejne wartości maksimów absorpcji, temperatury ubytku 5% masy itd, zwłaszcza że nie pojawia się w tekście informacja – być może oczywista dla Autorki – jakie wartości tych parametrów są korzystne, a jakie zasadniczo eliminują daną substancję jako potencjalnego kandydata na składnika fotoogniw. Zabrakło też, moim zdaniem, wyraźnego wskazania, jakiego rodzaju modyfikacje wyjściowych układów (np. jakie podstawniki) okazały się odpowiednie, a jakie spowodowały pogorszenie ich właściwości. To zapewne zwykłe przeoczenie, ale należy zauważyć, że pojawiające się na stronie 19 (a także w spisie skrótów) rozwinięcie akronimu LUMO w języku polskim jest niepoprawne.

Opis badań własnych Autorka podzieliła na cztery części, poświęcone poszczególnym typom omawianych związków. Pierwszą grupę stanowiło 5 pochodnych 1,8-naftalimidu zawierających dodatkowo jedno lub dwa ugrupowania iminowe, drugą – iminy i diiminy otrzymane w reakcji diaminotiofenu z aldehydami aromatycznymi. Związki te Doktorantka otrzymała w jednoetapowej syntezie, oczyściła i potwierdziła ich strukturę metodami spektroskopowymi. Pozostałe połączenia – oksetany oraz pochodne fluorenu i karbazolu – zostały zsyntezowane przez współpracowników z grupy prof. Sauliusa Grigalevičiusa z Politechniki w Kownie. Dalsza charakterystyka już w całości przeprowadzona została przez mgr inż. Agnieszkę Pająk. Obejmowała ona określenie trwałości termicznej, badania elektrochemiczne (woltamperometria cykliczna), pomiar widm elektronowych wszystkich badanych związków w czterech rozpuszczalnikach, w formie filmu i proszku oraz rejestrację widm emisyjnych. Następnie Autorka przygotowała perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne zawierające naniesioną warstwę poszczególnych badanych związków i określiła ich właściwości fotowoltaiczne, morfologię powierzchni i jej hydrofilowość oraz zmierzyła widma absorpcyjne. Uzyskane sprawności ogniw nie przekraczały kilku procent, co wynikało w części ze sposobu ich przygotowania (w obecności wilgoci i powietrza), tym niemniej widoczna była wyraźna poprawa tego parametru (wzrost nawet jedenastokrotny) po zastosowaniu większości badanych układów w stosunku do ogniw referencyjnych. Autorka powiązała ten wynik z poszerzeniem zakresu absorpcji, ale przede wszystkim z poprawą kontaktu międzyfazowego i zmniejszeniem hydrofilowości warstwy perowskitowej po pokryciu materiałem organicznym. Można zatem uznać, że udało się osiągnąć postawiony cel, a wyselekcjonowane związki zostaną niewątpliwie



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



jeszcze gruntownie przebadane. Omawiana część dysertacji pokazuje przemyślane podejście mgr inż. Agnieszki Pająk do planowania eksperymentów, pieczołowitość w ich realizacji oraz umiejętność interpretacji uzyskanych wyników.

W części eksperymentalnej znaleźć można opisy przeprowadzonych syntez i sposobu przeprowadzenia pomiarów, a także przygotowania zmodyfikowanych ogniw fotowoltaicznych. Zawarta jest też charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych związków – syntetyczne opisy widm ^1H i ^{13}C NMR, FTIR, w części przypadków wyniki analiz elementarnych, w innych – pomiarów metodą spektrometrii mas (choć dla związków AZDT podane są tylko wartości obliczone). Autorka posłużyła się w pracy bardzo różnorodnymi technikami badawczymi, dzięki czemu możliwe było całościowe określenie potencjału aplikacyjnego badanych układów.

Spis cytowanej literatury liczy 272 pozycje, otwierają go dwie prace Aleksandra Becquerela z 1839 i 1841 roku, a kończą prace z lat 2018 i 2022. Takich właśnie artykułów z ostatniego dziesięciolecia pojawia się na liście najwięcej, co świadczy o aktualności pracy i znacznym zainteresowaniu, jakim cieszy się poruszana w niej tematyka.

Praca napisana jest poprawnym językiem naukowym, wolnym od poważniejszych uchybień. Autorka konsekwentnie stosuje formy bezosobowe („przebadano”, „otrzymano” itd.), zarówno we wstępie literaturowym, jak i w opisie wyników swoich badań – osobiście wolę, jeśli własne dokonania przedstawia się w pierwszej osobie. Z recenzenckiego obowiązku wymieniam kilka dostrzeżonych kwestii związanych z operowaniem polszczyzną. Symbol procentu, podobnie jak stopnia utlenienia (dla cynku swoją drogą zbędny) zapisujemy bez poprzedzającej spacji. Zdarzają się niefortunne stwierdzenia, jak „wykazała egzodermę i następnie endotermę” (str. 46), „są względem nich izoelektryczne” (str. 47), „azometyny są również aplikowalne” (str. 47) „kąt pomiędzy wiązaniem C-O-C- odślania wolne pary elektronów tlenu” (str. 60), „około ponad 20,00 %” (str. 83). Nie najszczyśliwszy jest opis syntezy iminy, „z wyróżnieniem produktu pośredniego” i niewspomnianą eliminacją wody (str. 47). Stwierdzenie, że jakaś modyfikacja „poprawia rozpuszczalność związku” bez wskazania rozpuszczalnika (jak na str. 60 czy 65, 154) nie ma sensu, zmiana zwiększająca rozpuszczalność w wodzie pogorszy rozpuszczalność np. w toluenie. Co oznacza, że związki „poddano dalszej syntezie” (str. 62, 63)? Na stronie 86 mowa o tym, że w strukturze perowskitów występuje „mały kation metalu, np. (np. cezu, Cs^+), B to kation ołowiu (Pb^{2+}), cyny (Sn^{2+}) lub rubidu (Rb^{2+})...” – akurat Cs^+ jest jednym z największych prostych kationów (ustępuje promieniem jedynie Fr^+) – i na pewno to nie miał być rubid... Na stronie 196 czytamy: „dodano szczyptę kwasu *p*-toluenosulfonowego” – mam nadzieję, że Autorka podczas odmierzania tej ilości miała założone rękawiczki. Zastanawia mnie ponadto sposób podawania przez Doktorantkę takich wyznaczonych parametrów, jak np. sprawność konwersji energii: w tabeli znajduje się wartość zmierzona wraz z odchyleniem standardowym (np. $1,65\pm 0,33\%$), a w tekście mowa jest o maksymalnej wartości np. 1,88%. Czy taka konwencja przyjęta jest w literaturze przedmiotu? DAT na stronie 201 nazwany



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



jest 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylo-dietylem, ale na kolejnych stronach Autorka używa już niepotrzebnie nazwy bardziej skomplikowanej.

Elementy graficzne – rysunki przedstawiające struktury związków, schematy ogniw oraz wyniki pomiarów są estetyczne i czytelne, stanowiąc dopełnienie tekstu. Podobało mi się dołączenie zdjęć próbek otrzymanych związków, po raz pierwszy spotkałam ten element w pracy doktorskiej. Nie dostrzegłam poważniejszych błędów, chociaż na rysunku 4 można było lepiej przedstawić geometrię wiązań potrójnych.

Najistotniejsze pytania i uwagi, jakie nasunęły mi się podczas lektury rozprawy, zebrałam w punktach.

1. W temacie pracy mowa jest o związkach π -skoniugowanych, jednak badane przez Autorkę układy dość zasadniczo różnią się od siebie pod względem możliwej delokalizacji elektronów π . W części z nich może ona objąć całą cząsteczkę (np. układy typu AZDNI czy AZDT), w innych natomiast nie pozwala na to struktura rdzeni. Na przykład w pochodnych oksetanowych typu OX podstawniki stanowią odrębne układy sprzężone. Znajduje to odzwierciedlenie chociażby w położeniu maksimum absorpcji w widmach elektronowych. Na ile istotne są takie różnice struktury elektronowej z punktu widzenia zastosowań tych związków w ogniwach fotowoltaicznych?

2. Proszę o krótki komentarz dotyczący kryteriów, na podstawie których konstruowano badane układy, np. dobierając określone podstawniki.

3. W syntezach przedstawionych na rysunkach 49 i 50 używana jest diamina, którą Autorka poddawała reakcji odpowiednio z aldehydami i dialdehydami. Stosunkowo niskie wydajności pierwszej z reakcji sugerują, że oprócz wyodrębnionych produktów mogły w niej powstać również diiminy (zwłaszcza że użyty był dwukrotny nadmiar aldehydu). Zastanawiająca jest selektywność drugiej z reakcji (65-86% wydajności), w której można by oczekiwać tworzenia oligomerów (w tym cyklicznych) i polimerów. Czy zastosowana stechiometria (DAT : dialdehyd = 4 :1) i stężenie reagentów jest efektem jakiejś optymalizacji?

4. Dość zdawkowo w dysertacji wspomniane są obliczenia DFT, wykorzystywane w większości publikacji wchodzących w zakres pracy doktorskiej. Na ile dają one obraz zgodny z danymi eksperymentalnymi? Czy pozwalają wytypować bardziej lub mniej obiecujące pochodne (co oczywiście i tak wymagałoby weryfikacji doświadczalnej)?

5. Odniosłam wrażenie, że korelacja pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi (np. optycznymi) badanych związków w roztworze i w ogniwach perowskitowych jest dość ograniczona. Porównanie rysunków 58 i 61 pokazuje to dla związków AZDT-3 i AZDT-4. Ponadto nierzadko okazuje się, że najistotniejszym parametrem może być kontakt warstwy organicznej i perowskitowej. Czy to oznacza, że wyciąganie wniosków opartych na charakterystyce badanych pochodnych jest niecelowe?



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



6. Zabrakło mi trochę wniosków dotyczących tego, jakie ugrupowania obecne w strukturze badanych związków wpływają korzystnie na parametry otrzymanych ogniw fotowoltaicznych, a jakich nie warto wprowadzać.

7. Część opisanych związków, zawierających podstawnik etyloheksylowy (np. **KA1**, a także np. **46a** i **46b**) jest chiralnych, czy można by to w jakiś sposób wykorzystać w prowadzonych badaniach?

Przedstawione pytania mają w przeważającej części charakter dyskusyjny i nie wpływają na ogólną bardzo pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej. Godna podkreślenia jest niezwykła wszechstronność mgr inż. Agnieszki Pająk, której badania obejmowały elementy syntezy organicznej, spektroskopii (UV-vis, NMR, IR, spektrofluorymetria), analizę trwałości termicznej, elektrochemię, konstrukcję ogniw oraz analizę powierzchni. Tekst rozprawy doktorskiej wskazuje, że jej Autorka posiadała wiedzę teoretyczną z tych dziedzin w połączeniu z opanowaniem odpowiednich umiejętności praktycznych. Jej praca zawiera szereg elementów nowości naukowej i w istotny sposób poszerza wiedzę dotyczącą użyteczności materiałów organicznych w konstrukcji ogniw fotowoltaicznych.

Badania opisane w rozprawie stanowiły materiał już siedmiu publikacji naukowych, które ukazały się w dobrych czasopismach: *Energy and Fuels*, *International Journal of Molecular Science*, *Materials*, *Opto-Electronics Review*, *Spectrochimica Acta A*, *Synthetic Metals* i *Przegląd Elektrotechniczny*. Ponadto mgr inż. Agnieszka Pająk jest autorką i współautorką 11 innych artykułów. Wyniki badań Doktorantka przedstawiała na blisko 20 konferencjach międzynarodowych i krajowych. Opisywane badania były realizowane w ramach grantu OPUS16. Dotychczasowy dorobek i osiągnięcia pani Pająk wyróżniają ją na tle innych kandydatów do stopnia doktora.

W mojej opinii przedstawione do recenzji opracowanie spełnia wszystkie określone przepisami oraz zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Tym samym składam wniosek zatem o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Pająk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

E. Wojcieszyn



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434