



Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Dr hab. inż. **Przemysław Ledwoń**, prof. PŚ

Gliwice, 21.06.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Katarzyny Pająk

Rozprawa doktorska mgr. inż. Agnieszki Katarzyny Pająk pod tytułem „Analiza wybranych właściwości π -skoniugowanych związków pod kątem możliwości ich wykorzystania w nieorganiczno-organicznym ogniwach fotowoltaicznych” została zrealizowana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego we współpracy z innymi ośrodkami naukowymi. Praca powstała pod opieką aż 3 promotorów prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak, dr hab. Marka Lipińskiego, prof. IMIM PAN oraz dr inż. Sonii Kotowicz. Część przedstawionych badań i otrzymanych rezultatów powstała w ramach realizacji grantu OPUS pt. „Otrzymywanie i charakterystyka nowych materiałów do perowskitowych ogniw słonecznych”

Przedłożona rozprawa doktorska ma typowy układ dla nauk ścisłych. Zasadnicza część rozpoczyna się od streszczenia, celu i zakresu pracy, później jest część literaturowa, część badawcza, część eksperymentalna, podsumowanie oraz wnioski, spis literatury. W skład 239 stronicowej pracy wchodzi również spisy treści, skrótów, rysunków, tabel i dorobku naukowego. W spisie literatury wymieniono 272 odnośniki literaturowe.

Streszczenie rozpoczyna się od ogólnego wprowadzenia do tematyki rozprawy i jej uzasadnienia. Pokrótce omawiany jest cel pracy, jej zakres oraz najważniejsze wyniki. Streszczenie dobrze wprowadza do pracy.

Następny rozdział to „Wprowadzenie”. Opisana w nim jest przyczyna zainteresowania materiałami organicznymi do zastosowań optoelektronicznych wraz z

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. Strzody 9, pok. 212, 44-100 Gliwice
+48 32 237 1305
przemyslaw.ledwon@polsl.pl



C



nutą historyczną oraz obecnymi trendami. W mojej ocenie powinien to być raczej pierwszy podrozdział „Części literaturowej” ponieważ stanowiłby wtedy logiczną ciągłość z następnymi podrozdziałami.

Rozdział „Cel i zakres pracy” rozpoczyna się od opisu głównego celu badań, którym jest określenie wpływu elementów strukturalnych związków małowcząsteczkowych zawierających wiązania π -sprężone na ich właściwości i możliwość zastosowania jako półprzewodników w nieorganiczno-organicznym ogniwach słonecznych. Wymieniono w tym miejscu cztery grupy związków małowcząsteczkowych. Następnie w zakresie pracy uszczegółowione są cele przedstawione w postaci 6 punktów.

„Części literaturowej” rozpoczyna się od ogólnego opisu półprzewodników organicznych. Następnie Doktorantka dokonała przeglądu literaturowego związków π -sprężonych podzielonych według wcześniej wymienionych 4 grup. Jest to obszerna i starannie sporządzona część rozprawy doktorskiej. Podczas jej sporządzania Doktorantka skorzystała aż z 144 odnośników (numery od 32 do 175). Na ich podstawie przedstawiła wiele struktur cząsteczkowych związków chemicznych zsyntezowanych w różnych grupach badawczych, które umieściła na rysunkach 1-34. Ponadto w tekście przedyskutowane są ich właściwości oraz zastosowania w zakresie szeroko rozumianej fotowoltaiki. Następne podrozdziały „Ogniwa fotowoltaiczne” oraz „Perowskitowe ogniwa słoneczne” stanowią wprowadzenie do tematyki konstruowanych w pracy urządzeń fotowoltaicznych na bazie warstw perowskitów. Cały rozdział został bardzo dobrze przygotowany. Doktorantka w umiejętny sposób połączyła dostępną literaturę, przygotowała opis, tabele oraz rysunki. Można tylko polemizować z niektórymi stwierdzeniami. Przykładowo:

- strona 19: Doktorantka pisze, że poprzez szerokość przerwy energetycznej można stwierdzić, czy badany materiał jest półprzewodnikiem, czy izolatorem. Tymczasem sama szerokość przerwy energetycznej nie jest jedynym wyznacznikiem tego, czy dany materiał jest półprzewodnikiem czy izolatorem.



- strona 20: „Ze względu na charakter procesu domieszkowania wyróżnia się p-domieszkowanie (częściowe utlenianie cząsteczki) oraz n-domieszkowanie (częściową redukcję cząsteczki), które prowadzą do wytworzenia w cząsteczce jonorodników.” Jest to tylko częściowa prawda. Domieszkowanie związków organicznych prowadzi do postania różnych nośników ładunków np. bipolaronów, które nie są jonorodnikami.

Część badawcza podzielona jest na 4 części. Odpowiadają one grupą badanych związków chemicznych opartych na azometinoimidach, azometinach, oksetanach oraz pochodnym fluorenu i karbazolu. Szczegółowy sposób prowadzenia badań i ich wyników przedstawiony jest w części eksperymentalnej. W ramach prowadzonych badań doktoranka zsyntezowała szereg nowych związków chemicznych. Pierwszą grupę stanowiły 2 serie pochodnych azometinoimidów oznaczone jako AZHNI i AZDNI. Drugą grupę stanowiły 2 serie azometin AZT i AZDT. Struktury zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, HRMS i analizy elementarnej. Pozostałe badane grupy związków opartych na oksetanach oraz pochodnych fluorenu i karbazol zostały zsyntezowane w zespole prof. Sauliusa Grigaleviciusa z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie.

W celu wyznaczenia wpływu struktury nowych związków chemicznych na ich właściwości zastosowano szereg różnych technik pomiarowych. Właściwości termiczne wyznaczano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Właściwości optyczne wyznaczano za pomocą spektroskopii UV-Vis oraz spektrofluorometrii. Do wyznaczenia właściwości elektrochemicznych użyto woltamperometrii cyklicznej. Właściwości powierzchni naniesionych warstw badano za pomocą mikroskopii sił atomowych, skaningowej mikroskopii elektronowej, kąt zwilżania wyznaczano na goniometrze optycznym. Ostatnim etapem prac była fabrykacja ogniw słonecznych i wykonanie pomiarów fotowoltaicznych. Taki szeroki zakres stosowanych technik badawczych umożliwił otrzymanie szeregu zależności wpływu budowy struktur chemicznych na ich





właściwości. Niestety nie da się tego w prosty sposób odnieść do właściwości fotowoltaicznych. Niewątpliwie stosowane warunki wytwarzania ogniw słonecznych na bazie perowskitów powodowały obniżenie ich wydajności. Doktorantka zdawała sobie sprawę z ograniczeń sprzętowych w postaci braku systemu eliminującego obecność tlenu i wilgoci na różnych etapach wytwarzania i charakterystyki urządzeń.

Zarówno syntezy, jak i badania fizykochemiczne wykonane zostały z dużą uwagą i starannością. Doktorantka dokonała wnikliwej analizy oraz dyskusji otrzymanych wyników. W częściach badawczej i eksperymentalnej pojawiły się drobne błędy, niedociągnięcia lub niejasne sformułowania, które zasadniczo nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy. Wymieniam je z obowiązku recenzenta:

- strona 93: Elektroda srebrna to elektroda pseudoodniesienia a nie referencyjna
- strona 94: Dlaczego związki stosowane jako HTM powinny absorbować promieniowanie elektromagnetyczne w szerokim zakresie spektralnym?
- W przypadku spektroskopii ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR przedstawiono analizę widm, nie przedstawiono jednak tych widm. W przypadku ich braku trudno stwierdzić czy zostały prawidłowo zanalizowane.
- Na widmach absorpcji UV-Vis zastosowano skalę w postaci znormalizowanej absorbancji co jest błędem. W przypadku absorbancji po znormalizowaniu możemy co najwyżej mówić o znormalizowanej absorpcji a nie znormalizowanej absorbancji.
- Nieczytelne skale na obrazach AFM
- Termogramy DSC: brak oznaczenia kierunku przepływu ciepła (strzałka endo/exo)
- Umownie potencjały jonizacji mają dodatnie wartości, tymczasem w rozprawie przyjmują wartości ujemne.
- strona 178: Czy drugie pasmo emisji można przypisać innemu konformerowi?



Część zasadnicza kończy się podsumowaniem i wnioskami. Doktoranka podkreśla fakt opublikowania otrzymanych wyników badań w sześciu publikacjach w czasopiśmie z listy JCR oraz jednym w Przeglądzie Elektrotechnicznym. Następnie próbuje zestawić najważniejsze wnioski dla różnych grup badanych związków w postaci podpunktów. W mojej opinii miejscami to podsumowanie jest zbyt szczegółowe, wystarczyłoby skupić się na najważniejszych osiągnięciach.

Doktoranka wymieniła również swój dorobek naukowy, w tym sporządziła listę publikacji naukowych wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej. W 2 na 7 Pani Agnieszka Pajak była pierwszym autorem. Są to dobre i bardzo dobre czasopisma naukowe. Ponadto wymienionych zostało 11 publikacji, które zostały określone jako spoza zakresu rozprawy doktorskiej. Jednakże większość tytułów wskazuje na tematykę zbliżoną do rozprawy doktorskiej. Przekłada się to na dobrą cytowalność prac Doktorantki, której Indeks Hirsha wynosi 7 według bazy Web of Science. Jest to dorobek bardzo dobry i w mojej opinii już sam monotematyczny cykl mógłby być podstawą ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora. Na uwagę zasługuje również wysoka aktywność naukowa w zakresie prezentacji wyników badań na konferencjach naukowych oraz udziału w projektach badawczych. Takie podejście do prowadzenia badań naukowych zapewnia bardzo dobrą dostępność otrzymanych wyników dla szerokiego grona odbiorców, przede wszystkim naukowców zajmujących się tą tematyką.

Podsumowując praca została wykonana z dużą starannością. Dotyczy to zarówno części literaturowej, jak i badawczej. W swoich badaniach Doktoranka wykazała się umiejętnością prowadzenia eksperymentów naukowych w szerokim zakresie. Na uwagę zasługuje również umiejętność współpracy z naukowcami pracującymi w różnych ośrodkach naukowych i grupach badawczych. W wyniku prac badawczych otrzymanych zostało szereg oryginalnych rezultatów i rozwiązań. Przede wszystkim obejmowały one otrzymanie szeregu nowych związków chemicznych. Zostały wyznaczone zależności

L



wpływu struktury badanych grup związków na ich właściwości fizykochemiczne, w tym w ograniczonym zakresie na właściwości fotowoltaiczne.

Stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska mgr. inż. Agnieszki Katarzyny Pająk spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 roku (Dz.U. 2023 poz. 742 z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr. inż. Agnieszki Katarzyny Pająk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Chciałbym podkreślić wysoką jakość prowadzonych badań, staranność przy sporządzeniu rozprawy doktorskiej oraz wysoką aktywność publikacyjną Doktorantki w zakresie rozpowszechniania wyników badań. W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Agnieszki Katarzyny Pająk.

Kat 2023