



Kraków, 13.05.2022

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ MGR. MARKA PILCHA
PT. „NIEKTÓRE TEORETYCZNE ASPEKTY PROJEKTOWANIA
ORGANICZNYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH”

W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost badań w dziedzinie fotowoltaiki, czyli ogółu procesów umożliwiających konwersję energii słonecznej w prąd elektryczny. Jest to spowodowane wzrastającym globalnym zapotrzebowaniem na energię przy równoczesnym budzeniu się świadomości ekologicznej. Efektem tych trendów jest chęć odejścia od paliw kopalnych na rzecz tzw. alternatywnych źródeł energii, w szczególności charakteryzujących się niską emisją gazów powodujących efekt cieplarniany (głównie CO₂).

Tematyka przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej mgr. Marka Pilcha pt. „Niekóre teoretyczne aspekty projektowania organicznych ogniw fotowoltaicznych”, wykonana pod kierunkiem dr hab. Jerzego Jacka Wojtkiewicza w Katedrze Metod Matematycznych Fizyki na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, wpisuje się w badania zmierzające do rozwoju fotowoltaiki organicznej, czyli takiej, w której ogniwa fotowoltaiczne wyprodukowane są w oparciu o związki organiczne. Tego typu ogniwa posiadają bardzo duży potencjał w stosunku do obecnie najczęściej stosowanych ogniw I i II generacji. Mogą konkurować z nimi nie tylko ceną, ale i składem chemicznym - do ich wytwarzania nie potrzeba drogich i rzadkich pierwiastków. Ich wadę stanowi jednak stosunkowo niska wydajność (obecnie sięgająca zaledwie kilkunastu procent) oraz ograniczona stabilność w dłuższej perspektywie czasowej.

Tytuł dysertacji, „Niekóre teoretyczne aspekty projektowania organicznych ogniw fotowoltaicznych”, choć zdefiniowany dość ogólnie, trafnie oddaje istotę wykonanych przez Doktoranta badań. Przedstawiona do recenzji rozprawa jest oryginalnym opracowaniem przedstawionego tematu. Mgr Marek Pilch skupił się na wybranych aspektach ogniw organicznych, które mogą warunkować ich wydajność.

Przedstawienie wyników własnych poprzedza krótkie wprowadzenie w tematykę ogniw fotowoltaicznych. We wstępie pracy Autor przedstawia historię rozwoju fotowoltaiki oraz główne kierunki jej rozwoju. Opisuje również zasadę działania ogniw zbudowanych na bazie związków organicznych. Informacje te są uzupełnione przez wyliczenia dotyczące możliwości zaspokojenia krajowego popytu na energię elektryczną za pomocą ogniw fotowoltaicznych



(appendix 1) i załącznik poświęcony ogniowom perowskitowym i barwnikowym dołączony na końcu rozprawy (appendix 5). Lektura wstępu oraz powyższych załączników prezentuje ogólną wiedzę mgr. Pilcha w zakresie fizyki. Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę, że niepoprawne jest oznaczanie indeksów przy orbitalach typu p bez uprzednio zdefiniowanego układu współrzędnych (strona 17).

Pierwszym obszarem badań Doktoranta były ogniwa o architekturze typu BHJ (ang. *bulk heterojunction*), czyli takie, w których fazy donora i akceptora tworzą losowo wymieszane domeny w całej objętości warstwy aktywnej. Taka konstrukcja ogniw okazuje się wydajniejsza niż naprzemienne ułożenie warstw donora i akceptora w tzw. architekturze warstwowej, niemniej osiągane wydajności struktur BHJ są dalekie od postulowanych teoretycznie. Jedną z przyczyn takiego stanu mogą być ograniczenia geometryczne, czyli występowanie okluzji donora lub akceptora, pozbawionych kontaktu z elektrodą. Obszary takie nie przyczyniają się do generowania fotoprądu i obniżają praktyczną wydajność układu. Celem zweryfikowania tej hipotezy mgr Pilch przedstawił dwa warianty modelu (dwu- i trójwymiarowy), który umożliwił zbadanie ograniczeń wydajności tego typu ogniw. W pracy porównał wydajności obliczone dla układów wygenerowanych losowo do takich, w których fazy donora i akceptora tworzą regularną geometrię „grzebienkową”. Ta ostatnia zdawałoby się jest optymalna dla uzyskania maksymalnej powierzchni styku domen donora i akceptora, a zatem wysokiej wydajności ogniw. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazały, że ograniczenia wydajności architektury BHJ nie wynikają jedynie z aspektów geometrycznych. Jest to ważna konkluzja o aspekcie praktycznym, wskazująca, że przyczyn niskiej wydajności ogniw należy szukać wśród innych parametrów struktury.

Drugi obszar prowadzonych prac dotyczył teoretycznych poszukiwań nowych związków, które mogłyby być wykorzystane jako akceptory lub donory elektronów w ogniwach organicznych. Jako donory rozważano wybrane związki z grupy poliazometin, a jako akceptory - pochodne fullerenów. Prowadzone obliczenia polegały na wyznaczaniu poziomów energetycznych orbitali granicznych – najwyższego zajętego (ang. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) oraz najniższego pustego (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), przerwy wzbronionej oraz energii najniższego wzbudzenia. Sprawdzono dopasowanie poziomów energetycznych HOMO i LUMO dla proponowanych donorów i akceptorów i wytypowano polimery, które mogłyby posłużyć do konstrukcji nowych ogniw. Lektura tego rozdziału dysertacji powoduje pewien niedosyt, ponieważ Autor nie opisuje charakteru wyznaczonych wzbudzeń elektronowych. Co prawda pojawiają się wzmianki mówiące o tym z jakimi przejściami mamy do czynienia i w jakim obszarze badanych cząsteczek (np. opis widm fullerenów znajdujący się na stronie 63), ale w pracy brak jest danych, które na to wskazują. Trudno jest także prześledzić wyniki przedstawione na rysunku 29. Byłby on czytelniejszy na przykład wówczas, gdyby poziomy HOMO i LUMO poliazometin zaznaczone były innymi kolorami niż poziomy HOMO i LUMO fullerenów oraz etylo- i metylo-tyofenu.



Trzecim aspektem badań była weryfikacja możliwości zastosowania mieszaniny nanorurek węglowych o różnych geometriach i długościach tak, aby skonstruowane ogniwo posiadało szeroki zakres adsorpcji promieniowania słonecznego. Doktorant w sposób systematyczny badał właściwości spektralne nanorurek typu (3,n), (4,n) i najmniejsze spośród nanorurek (5,n) – ograniczenia dostępnej mocy obliczeniowej nie pozwoliły już wyznaczyć widm nanorurki (5,3) i większych. Jednym z wniosków wynikających z przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że tzw. nanorurki metaliczne posiadają niezerową przerwę energetyczną. Efekt ten został już opisany ok. 20 lat temu (*Science* 292 (2001) 702-705). Szkoda, że analizując swoje wyniki, Autor nie odwołał się do powyższej pracy. Zresztą przedstawiona analiza wyników zaprezentowanych w tym rozdziale i ich dyskusja w świetle dostępnej literatury przedmiotu jest zdecydowanie uboższa niż zawarta w rozdziałach wcześniejszych. Wykorzystanie nanorurek węglowych w ogniwach fotowoltaicznych różnych typów, zarówno w mieszaninie z fullerenami, polimerami przewodzącymi, czy perowskitami, jest aktualnie badane na szeroką skalę. Polecam np. pracę przeglądową poświęconą tej tematyce, która ukazała się półtora roku temu w *Adv. Energy Mater.* 11, 2021, 2002880.

Lektura dwóch ostatnich części dysertacji nasunęła mi ponadto pytanie o zasadność użycia funkcjonału B3LYP do obliczeń stanów wzbudzonych badanych układów. Zarówno poliazometyny, jak i układy węglowe (fullereny i nanorurki), posiadają rozbudowane układy wiązań sprzężonych i występują w nich często stany wzbudzone z przeniesieniem ładunku (ang. *charge transfer states*). Do badania tego typu stanów bardziej odpowiedni byłby funkcjonał np. CAM-B3LYP, również zaimplementowany w wykorzystywanym przez Doktoranta pakiecie obliczeniowym Gaussian 09.

Praca doktorska przygotowana jest dość starannie. Choć całość napisana jest jasnym językiem, niekiedy w tekście napotkać można pewne kolokwializmy lub skróty myślowe, np. „udało się policzyć wszystkie nanorurki serii (4,n)” zamiast „udało się wykonać obliczenia dla wszystkich nanorurek serii (4,n)” (str. 78). Od strony edytorskiej można dopatrzeć się kilku niedociągnięć. Tabela na stronie 59 podpisana jest jako rysunek, a opisy jej kolumn są w języku angielskim. Ostatnia uwaga dotycząca użytego języka odnosi się również do tabel w załącznikach 2 i 3 oraz rysunków 29, 35 – 40, 56-57 i zamieszczonych w załączniku 4. Powyższe spostrzeżenia nie podważają wartości merytorycznej dysertacji.

Opisane wyniki badań własnych i ich krytyczna dyskusja w świetle dostępnych danych eksperymentalnych, szczególnie rozwinięta w rozdziałach poświęconych ogniwom o architekturze BHJ i zastosowaniu poliazometin świadczą o umiejętności rozwiązywania przez Autora problemów naukowych. Moim zdaniem do najważniejszych osiągnięć mgr. Pilcha, uzyskanych w trakcie realizacji badań składających się na recenzowaną pracę, należą:

1. Zaproponowanie metody analizy wpływu czynnika „geometrycznego” na wydajność ogniwa o architekturze BHJ.



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

2. Wytypowanie, na podstawie wykonanych obliczeń DFT, siedmiu polimerów z grupy poliazometin (S9POF, S19POF, S20POF, SK6, S21POF, S13POF, TPA-3B) jako szczególnie obiecujących donorów do konstrukcji ogniw polimerowych. Przeprowadzone prace doświadczalne potwierdziły przewidywania teoretyczne w stosunku do pięciu z nich.

Moja ocena rozprawy doktorskiej jest pozytywna. Doktorant wykazał ogólną wiedzę teoretyczną w zakresie reprezentowanej dyscypliny naukowej. W pracy zademonstrował umiejętność krytycznej analizy wyników i ich interpretacji na tle literatury przedmiotu. Mgr Marek Pilch posiada wiedzę i umiejętności jakie wymagane są do uzyskania stopnia naukowego doktora.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr. Marka Pilcha spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie pana mgr. Marka Pilcha do dalszych czynności w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik